

Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Ionenchromatographie für die Bestimmung von Stabilitätskonstanten von Komplexverbindungen mit dreiwertigen Metallionen

- Dissertation -

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

Mareike Wacker

aus Marburg

Marburg/Lahn 2014

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum von April 2009 bis Januar 2014 am Fachbereich Chemie der Philipps Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Erstgutachter und Betreuer	:	Prof. Dr. A. Seubert
Zweitgutachter	:	Prof. Dr. M. Gottfried
Einreichungstermin	:	13.01.2014
Prüfungstermin	:	28.02.2014

Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180)
Fachbereich Chemie

D-35032 Marburg

„Ein Optimist ist ein Mensch, der ein Dutzend Austern bestellt in der Hoffnung, sie mit der Perle, die er darin findet, bezahlen zu können.“

-Theodor Fontane

1819-1898

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich gerne bei allen Personen bedanken, die mich während meines Studiums begleitet haben und mir auf die eine oder andere Art geholfen haben, meine Doktorarbeit erfolgreich zu beenden.

Zuerst gilt mein Dank Prof. Dr. Andreas Seubert für die Bereitstellung meines Forschungsthemas und die gute fachliche Betreuung und Unterstützung.

Des Weiteren gilt mein Dank Prof. Dr. M. Gottfried für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Darüber hinaus möchte ich dem Arbeitskreis (allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern) für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima danken. Besonders bei Rüdi für die Hilfe bei allen möglichen auftretenden Problemen, bei Karsten für die Lösung vieler digitaler Probleme und bei David und Christian für das jahrelange gemeinsame Gasflaschen holen, die Diskussion fachlicher Probleme und zu guter Letzt das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit. Bei Anna möchte ich mich für gute Versorgung mit Essen und bei Johanna für die Aufnahme meines Tennistrainings und den Einsatz der beiden für die Arbeitsgruppe bedanken.

Meinen Laborkollegen Alexandra, Martin und Christian möchte ich für die interessanten Gespräche und den gemeinsamen Kampf gegen die eisigen Temperaturen im Winter danken. Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Freunden, meiner Familie und meinem Freund bedanken.

Kurzzusammenfassung

Mareike Wacker

Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Ionenchromatographie für die Bestimmung von Stabilitätskonstanten von Komplexverbindungen mit dreiwertigen Metallionen

Stichworte: Speziesanalytik, Chelatkomplexe, EDTA, Ionenchromatographie, Stabilitätskonstanten

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zu Speziesverteilungen von Metallionen der Oxidationsstufe +III (Chrom, Eisen, Gallium, Indium und Scandium) in Gegenwart unterschiedlicher organischer Liganden, wie biogene Amine, Aminosäuren, Oxalat und Ethylendiamintetraacetat (EDTA), durchgeführt. Als Matrix werden wässrige Nitratlösungen mit einem sauren pH-Wert (3-4) gewählt. Die Trennung der geladenen Spezies erfolgt durch Ionenaustauschchromatographie und zur Detektion der Metallspezies wird ein ICP-AES verwendet.

Es wird eine Methode entwickelt, mit der aus den gemessenen Speziesverteilungen die Stabilitätskonstante eines Komplexions bestimmt werden kann. Als Modellsystem wird die Kombination aus dreiwertigen Metallionen und dem Liganden EDTA gewählt. Der sechszählige Ligand EDTA bildet mit den Metallionen (Me) den $[\text{MeEDTA}]^-$ -Komplex aus.

Aufgrund der hohen Stabilität der Komplexe ($\log K$ -Werte liegen zwischen 23,4-27,5 für die untersuchten Metallkomplexe) können nicht alle Konzentrationen im Gleichgewicht gemessen werden. Deshalb werden Modelle mit äquimolaren Mengen an zwei Metallionen, die als Konkurrenten um die Ligandionen auftreten, untersucht.

Aus dem Massenwirkungsgesetz kann eine Gleichung hergeleitet werden, mit der die Stabilitätskonstante einer der beiden $[\text{MeEDTA}]^-$ -Komplexe bestimmt werden kann, wenn die Stabilitätskonstante des konkurrierenden Komplexes bekannt ist. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Einflussgrößen (pH-Wert, Ionenstärke) durch die Bildung eines Verhältnisses der Stabilitätskonstanten mit einberechnet sind.

Besonders zu berücksichtigen ist, dass die Flächen der Gesamtintegrale der Metallionen eine Abhängigkeit von der in der Lösungen vorhandenen Menge an Ligand zeigen, da freie Metallionen durch Adsorption an der Polymeroberfläche der PE-Gefäße gebunden werden. Bei den Modelllösungen, die Eisen(III)-Ionen enthalten, zeigt sich zudem ein photolytischer Abbau des $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexes. Deshalb sind die Modelllösungen in lichtundurchlässigen HDPE-Gefäßen zu lagern und es ist erforderlich einen angesäuerten Metallstandard für die Ermittlung des Gesamtintegrals zu messen.

Die im Modellsystem vorhandenen Ionen können mit Anionen- und Kationen-IC getrennt werden und somit bietet sich die Möglichkeit, die Stabilitätskonstantenbestimmung mit zwei unabhängigen Systemen zu überprüfen.

Abstract

Mareike Wacker

Studies on the applicability of ion chromatography for determinating the stability constants of complexes with trivalent metal ions

keywords: element species analytic, chelat complexes, EDTA, ion chromatography, stability constants

In this work the species distributions of metal ions (chromium, iron, gallium, indium and scandium) in the oxidation state +III are studied in the presence of different organic ligands, like biogenic amines, amino acids, oxalate, and ethylenediamine tetraacetate (EDTA). Aqueous nitrate solutions with an acidic pH (3-4) are chosen as matrix. The separation of the charged species is performed by ion exchange chromatography, and for detecting the metal species an ICP-AES is used.

A new method is developed with which the stability constants of one complex ion can be calculated from the measured species distributions. As a model system, the combination of a trivalent metal ion and the ligand EDTA is chosen. The *hexa*-dentate ligand EDTA, together with the metal ions (Me), forms a $[\text{MeEDTA}]^-$ -complex. Due to the high stability of the complexes ($\log K$ for the tested metal complexes are between 23.4-27.5) not all concentrations at equilibrium can be measured. Therefore, models are investigated with equimolar amounts of two metal ions that act as competitors for ligand ions.

From the law of mass action an equation can be deduced with which the stability constant of a $[\text{MeEDTA}]^-$ -complex can be determined, when the stability constant of the second complex is known. An advantage of this method is that the factors (pH, ionic strength) are included in the calculation because of the formation of a ratio of the stability constants.

In particular, a consideration is that the surfaces of the total integrals of the metal ions are functions of the concentration of ligand in the solutions. Free metal ions are bound by adsorption on the polymer surface of the PE tubes. The model solutions, containing iron(III) ions, show a photolytic degradation of the $[\text{FeEDTA}]^-$ -complex. Therefore, the model solutions should be stored in opaque HDPE containers and it is necessary to measure an acidified metal standard for the determination of the total integral.

The ions apparant in the model system can be separated by anion- and cation-IC, thus offering the possibility of determine the stability constant with two independent systems to verify the results.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Elementspeziesanalytik	3
2.1	Untersuchte Metalle und ihr Vorkommen	4
2.1.1	Hauptgruppenelemente	4
2.1.2	Nebengruppenelemente	5
2.2	Untersuchte Komplexbildner	7
2.2.1	EDTA	7
2.2.2	Oxalat	8
2.2.3	Aminosäuren	10
2.2.4	Biogene Amine	11
2.3	Beispiele aus der Literatur für Elementspeziesanalytik der verwendeten Metalle und Liganden	12
2.4	Photolyse der $[\text{MeEDTA}]^{x-}$ -Komplexe	14
2.4.1	Photolyse des $[\text{FeEDTA}]^{-}$ -Komplexes	15
2.5	Adsorption von $[\text{MeEDTA}]^{x-}$ -Komplexen und Metallionen	18
3	Stabilitätskonstanten	20
3.1	Massenwirkungsgesetz und Stabilitätskonstanten	20
3.2	Effektive Stabilitätskonstanten	22
3.3	Trends von Stabilitätskonstanten	24
3.4	Bestimmung von Stabilitätskonstanten	25
3.4.1	Bestimmung mit gekoppelten Analysemethoden	27
3.4.2	Bestimmung mittels Konkurrenzreaktion	28
3.4.3	Berechnung von Stabilitätskonstanten	30
4	Methoden	32
4.1	Chromatographie	32
4.1.1	Wichtige Parameter zum chromatographischen Prozess	34
4.1.2	Signalverbreiterung und theoretische Bodenhöhe	36
4.2	Ionenchromatographie	38
4.3	Retentionsmodell für den Anionenaustausch	45
4.4	Speziesdesintegration während der chromatographischen Trennung	47

4.5	Auswahl des Detektors	50
4.5.1	Atomemissionsspektroskopie	50
4.5.2	Apparativer Aufbau	52
5	Ergebnisse	58
5.1	Auswahl der apparativen Parameter	58
5.1.1	Linienauswahl	58
5.1.2	Gradientenauswahl	60
5.2	Anwendungen von Kationenaustauschersäulen in der Speziesanalytik	62
5.2.1	Untersuchungen an verschiedenen Kationenaustauschersäulen	62
5.2.2	Vergleich mit bekannten Speziesverteilungen	64
5.2.3	Komplexbildung von biogenen Aminen mit Al^{3+} und Cr^{3+}	66
5.2.4	Komplexbildung von Aminosäuren mit Cr^{3+}	68
5.2.5	Methodenentwicklung zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten mittels IC	75
5.2.6	Bestimmung von Stabilitätskonstanten an $\text{Me}_1\text{:Me}_2\text{:EDTA}$ -Modellen	79
5.2.7	Ladungsbestimmungen an $\text{Me}_1\text{:Me}_2\text{:EDTA}$ -Modellen	96
5.3	Anwendungen von Anionenaustauschersäulen in der Speziesanalytik	101
5.3.1	Bestimmung von Stabilitätskonstanten an $\text{Me}_1\text{:Me}_2\text{:EDTA}$ -Modellen	101
5.3.2	Ladungsbestimmungen an $\text{Me}_1\text{:Me}_2\text{:EDTA}$ -Modellen	116
5.4	Chromatographische Charakterisierung von Modelllösungen mit Oxalat . . .	119
5.5	Chromatographische Charakterisierung ausgewählter Modelle mittels IC-ICP- MS-Kopplung	124
5.5.1	In:Ga:EDTA -Modelle	124
5.5.2	Cr:Sc:EDTA -Modelle	125
5.6	Aspekte der Lichtstabilität von Eisenkomplexen	127
5.6.1	Vergleich belichteter und unbelichteter Modelllösungen	128
5.6.2	Veränderungen der Modelle nach definierter Bestrahlung	131
5.7	Adsorptionseffekte in den Modelllösungen	135
6	Zusammenfassung	137
7	Experimenteller Teil	140
7.1	Darstellung der Messlösungen	140
7.2	Kationenaustauschermaterial	141
7.2.1	Darstellung des Kationenaustauschermaterials	141
7.2.2	Packen des Austauschermaterials	142
7.2.3	Kapazitätsbestimmung	142
7.3	Anionenaustauschermaterial	144
7.4	Verwendete Chemikalien	145

7.5 Technische Informationen zu den verwendeten Geräten	146
8 Abkürzungsverzeichnis	147
Literaturverzeichnis	148

1 Einleitung und Aufgabenstellung

In der heutigen Zeit sind die Anforderungen an die instrumentelle Analytik, insbesondere die Analyse von Schwermetallen in Lebensmittel-, Arzneimittel- und Umweltproben, enorm. Die Nachweisgrenzen werden durch technische Neuerungen stetig verbessert und gleichzeitig werden die Anwendungsgebiete immer vielfältiger. Dabei interessiert nicht mehr nur der Gesamtgehalt eines Elementes, sondern seine Verteilung in unterschiedliche Elementspezies. Zu Elementspezies werden z. B. verschiedene Oxidationsstufen, organische oder anorganische Vorliegensform gezählt, die sich deutlich in ihren Eigenschaften unterscheiden können. Vor allem die Quantifizierung von toxischen Spezies sind von großem Forschungsinteresse. Als Beispiel ist Chrom zu nennen, dessen dreiwertige Oxidationsstufe (Cr^{3+}) essentiell für den menschlichen Organismus ist, während das sechswertige Chromion toxisch ist. Aber nicht nur die Vorliegensform kann entscheidend sein, sondern ebenfalls die Mobilität, Bioverfügbarkeit und Stabilität einer Spezies.

Neben der Bestimmung von Elementspezies durch analytische Methoden können die Speziesverteilungen berechnet werden. Dazu werden die thermodynamischen Stabilitätskonstanten als Grundlage verwendet, die proportional zur freien Enthalpie einer Reaktion sind. Berechnungen sind vor allem in komplexen Systemen von Vorteil, bei denen die einzelnen Komponenten nur sehr schwer bestimmt werden können. Je mehr Faktoren des Systems (z. B. Stabilitätskonstanten aller Komplexe, pH-Wert, Ionenstärke, Temperatur) bekannt sind, desto aussagekräftiger sind die Berechnungen.

Außer der thermodynamischen Stabilität ist die kinetische Inertheit eines Komplexes wichtig. Diese Größe gibt Auskunft über die Ligandenaustauschgeschwindigkeit. Vor allem bei der chromatographischen Trennung von Komplexen, wie sie in dieser Arbeit angewendet wird, kann eine schnelle Austauschkinetik zu Änderungen der Speziesverteilungen führen. Durch den kontinuierlichen Fluss bei der Trennung werden der Komplex und der freie Ligand räumlich getrennt und es kann zu keiner Rekombinierung kommen. Dieser Effekt wird Speziesdesintegration (Abbau einer Spezies während der chromatographischen Trennung) genannt und greift aktiv in das Komplexgleichgewicht ein. Somit entsprechen die gemessenen Speziesverteilungen nur dann den Speziesverteilungen in den Modelllösungen, wenn die Speziesdesintegration minimiert wird. Dies kann durch Absenkung der Temperatur des Messsystems erreicht werden, da hierbei der Ligandenaustausch in den meisten Fällen signifikant verlangsamt wird. Um Stabilitätskonstanten bestimmen zu können, müssen nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentrationen aller Spezies im Gleichgewicht bekannt sein. Bei sehr stabilen Komplexen ist die Bestimmung dieser Konzentrationen teilweise schwierig, da die Konzentration der freien

Ligand- bzw. Metallionen gegen null strebt, weil alle Ionen in komplexierter Form vorliegen. In der vorliegenden Arbeit soll eine einfache Methode entwickelt werden, um die Stabilitätskonstante von Komplexen dreiwertiger Metallionen mit EDTA (Ethyldiamintetraacetat) in wässrigen Lösungen zu bestimmen. Dieses Modellsystem besitzt die Vorteile, dass die gebildeten Komplexe sehr stabil sind und sich dadurch nicht während der chromatographischen Trennung abbauen ($\log K$ -Werte zwischen 23,4-27,5 für die untersuchten Metallionen der Oxidationsstufe +III). Außerdem bildet sich ein *mono*-Komplex (z. B. $[\text{FeEDTA}]^-$ (Ethyldiamintetraacetato)ferrat(III)) aus, da EDTA als sechszähliger Ligand alle Koordinationsstellen der Zentralatome bindet. Es werden die Komplexe von EDTA mit den Metallen Chrom, Eisen, Gallium, Indium und Scandium untersucht.

Für die Bestimmung von Komplexen von dreiwertigen Metallionen und Carbonsäuren in wässrigen Lösungen hat sich die Kopplung aus der chromatographischen Methode der IC (Ionenaustauschchromatographie) und der spektrometrischen Methode ICP-AES (induktiv gekoppeltes Plasma mit Atomemissionsspektrometer) bewährt. Dabei werden die Vorteile beider Methoden kombiniert, nämlich die guten Trenneigenschaften der IC, die Ionen nach ihrem Ladung-zu-Radius Verhältnisses separieren kann und dem nachweisstarken ICP-AES, das als Detektor für die Metallspezies verwendet wird.

Die Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten wird sowohl für Kationen- als auch Anionenaustauschersäulen angewendet. Als weiterer Punkt wird die Übertragung der Methode auf ein weiteres System untersucht, in dem mehrere Komplexe (*mono*-, *di*-, *tri*-Komplexe) vorliegen können. Als Beispiel wird das Metall(III)-Oxalat-System verwendet.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Anwendung der bestehenden Kopplung mit einer Kationenaustauschersäule auf andere Metall-Ligand-Systeme in wässrigen Lösungen. Dabei werden verschiedene Kationenaustauschermaterialien auf ihre Eigenschaften für die Elementspeziestrennung geprüft. Diese werden für die Untersuchung von Modellsystemen mit biogenen Aminen und Aminosäuren verwendet und mit berechneten Speziesverteilungen verglichen.

2 Elementspeziesanalytik

Im Jahr 2000 hat die *International Union for Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) eine Definition erstellt, die die Begriffe Spezies, Speziesanalyse und Speziation eindeutig beschreibt. Als chemische Spezies werden chemische Elemente in ihren möglichen Eigenschaften bezeichnet. Die unterscheidbaren Eigenschaften sind: Isotopische Zusammensetzung, elektronischer Zustand oder Oxidationsstufe, sowie die Einbettung in eine Komplex- oder Molekülstruktur. Als Speziesanalytik wird die Bestimmung einer oder mehrerer chemischer Spezies in einer Probe verstanden. Der Begriff Speziation hingegen gibt die Verteilung von chemischen Spezies in einem System an. Im folgendem wird der Begriff chemische Spezies und Spezies synonym verwendet. Werden in einer Probe mehrere Spezies abhängig von einer physikalischen oder chemischen Eigenschaft von der Matrix getrennt, spricht man von Fraktionierung, da die einzelnen Spezies zusammen in einer Fraktion vorliegen. Eine physikalische Eigenschaft ist z. B. die Größe und eine chemische Eigenschaft ist z. B. die Reaktivität. ^[1,2]

Für die Bestimmung der atomaren Gehalte können Umweltproben komplett aufgeschlossen und danach bestimmt werden. Sollen allerdings einzelne Spezies mit gleichem Atom aber unterschiedlichen Vorliegensform quantifiziert werden, müssen weniger drastische Methoden gewählt werden. Noch schwieriger wird die Aufgabe, wenn nicht nur eine einzelne Spezies, sondern deren wirksame Konzentration gemessen werden soll. Dies kann zum Einen im menschlichen Körper der Anteil der resorbierten Spezies oder zum Anderen bei Umweltuntersuchungen der Anteil an mobilisierter Spezies sein. Die Mobilität von Schwermetallen hängt z. B. von äußeren Umständen wie dem pH-Wert oder der Temperatur ab. So erniedrigt sich bei vielen Metallkationen die Mobilität mit steigendem pH-Wert, da viele Metalle als Hydroxide ausfallen. Das Gefährdungspotential einer Spezies wird als Produkt aus Konzentration, Mobilität und Toxizität angesehen. ^[3]

Schwermetalle werden oft von Komplexbildnern (in der Natur meistens Humin- und Fulvosäuren) gebunden. Dadurch verändern sich die Eigenschaften der Spezies stark. So können z. B. Metallionen nicht in Form von Hydroxiden ausgefällt werden, da die Komplexe wasserlöslich sind und damit in der wässrigen Umwelt sehr mobil sind. Ein großer Vorteil der Metallkomplexierung ist die zumeist verminderte Toxizität der Metallionen. So wird z. B. EDTA bei Schwermetallvergiftungen in der Medizin eingesetzt. ^[3,4]

Für die Bestimmung von Spezies können verschiedene analytische Methoden angewendet werden, soweit deren Selektivität und Nachweisgrenzen für die Aufgabe ausreichend sind. Oftmals verursacht die Matrix, in der Spezies bestimmt werden soll, Probleme, da störende Konzentrationen an anderen Spezies vorhanden sind. Wenn die Selektivität einer

Methode nicht ausreicht, können z. B. zwei Methoden kombiniert werden. Dabei kann die erste Methode die zu bestimmende Spezies von der Matrix trennen und die zweite Methode wird dann zur Gehaltsbestimmung verwendet. [3]

2.1 Untersuchte Metalle und ihr Vorkommen

In dieser Arbeit wird sich ausschließlich mit dreiwertigen Metallkationen beschäftigt. Es werden dabei drei Metalle der 13. Gruppe (Aluminium, Gallium und Indium) sowie drei Elemente der Nebengruppen (Scandium, Chrom, und Eisen) untersucht. In Tabelle 2.1 sind die Ionenradien der untersuchten dreiwertigen Ionen bei oktaedrischer Koordination zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Ionenradien der dreiwertigen Metallionen bei oktaedrischer Koordination. [5]

Ion	Ionenradius in pm
Al^{3+}	54
Cr^{3+}	61
Fe^{3+}	65
Ga^{3+}	62
In^{3+}	80
Sc^{3+}	75

Die aufgeführten Metallionen werden zu den harten Ionen gezählt, nur Indium(III) wird zwischen hart und weich eingestuft.

2.1.1 Hauptgruppenelemente

Die betrachteten Hauptgruppenelemente stammen alle aus der 13. Gruppe. Aluminium ist das zweite, Gallium das dritte und Indium das vierte Element dieser Periode. Alle drei Elemente werden in reiner Form mit Hilfe von Elektrolyse ihrer Salzlösungen dargestellt.

Aluminium

Aluminium ist das dritthäufigste Element und das häufigste Metall in der Erdkruste. Es kommt in vielen Gesteinen wie Glimmer, Feldspat und Tonmineralien vor. Eine wichtige Anwendung von Aluminium ist die Herstellung von anderen elementaren Metallen durch das aluminothermische Verfahren. Dazu wird elementares Aluminium mit den schwerlöslichen Metalloxiden zur Reaktion gebracht. Durch die große Affinität zu Sauerstoff kann Aluminium alle Metalloxide, deren Bildungsenergie unter der von Aluminiumoxid ($-1677 \text{ kJ mol}^{-1}$) [6] liegen, reduzieren. Die hohe Affinität zu Sauerstoff führt außerdem zu einer sehr stabilen Oxidschicht an der Aluminiumoberfläche (Passivierung), die den Rest des Aluminium vor weiterer Oxidation schützt.

Beim Aluminium kommen die Oxidationsstufen +I und +III vor; +I ist nur unter besonderen Bedingungen beständig, +3 ist die bevorzugte Oxidationsstufe. In wässrigen Lösungen ist Aluminiumhydroxid amphoter. Je nach den äußeren Bedingungen kann es als Säure oder Base wirken. Bei Aluminiumkonzentrationen von über $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ liegen mehrkernige Kationen in der Lösung vor.^[7]

Aluminium ist für den Menschen nicht essentiell und toxikologisch unbedenklich. Der Mensch enthält etwa $0,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Al(III)}$, bei höheren Gehalten können Krankheiten gefördert werden. Aluminium steht im Verdacht ein möglicher Auslöser für die Krankheit Alzheimer zu sein.^[6]

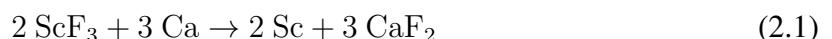
Gallium und Indium

Die Eigenschaften des Galliums und des Indiums ähneln denen des Aluminiums. So ist die häufigste Oxidationsstufe +III, wobei die +I Verbindungen stabiler sind als beim Aluminium. Gallium und Indium bilden an Luft eine ebenfalls passivierende Oxidschicht aus. Hydroxide der beiden Metalle sind wie das homologe Aluminiumhydroxid amphoter. Die Indium(I)-Halogene sind stabiler als die Galliumverbindungen. Wie auch die Galliumhalogenide disproportionieren die Indium(I)-Halogene in wässrigen Lösungen zu In und In^{3+} . Gallium findet Anwendung in der Halbleiterindustrie, z. B. als GaAs, welches ein III-IV-Halbleiter ist. Indium wird als Zusatz zu Lagermetallen, in Dentallegierungen oder niedrigschmelzenden Legierungen verwendet. Gallium und Indium sind für Menschen, Tiere und Pflanzen weder essentiell noch giftig.^[6-8]

2.1.2 Nebengruppenelemente

Scandium

Scandium ist mit der Ordnungszahl 21 das erste Element der 3. Gruppe, die schwereren Homologen sind Yttrium und Lanthan. Bei den Elementen der 3. Gruppe ist nur die Oxidationsstufe +3 bekannt, da sie damit Edelgaskonfiguration erhalten. Aufgrund der Ähnlichkeit zu den Lanthanoiden wird die Scandiumgruppe zu diesen gezählt. Die Elemente der Scandiumgruppe sind in der Erdkruste etwa so häufig wie Zink und Blei, allerdings liegen sie nicht in großen Lagerstätten vor. Zur Darstellung von reinem Scandium wird Scandiumfluorid reduziert, siehe Gleichung 2.1.

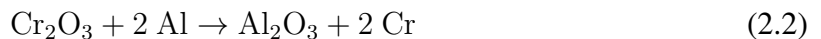


In einigen Eigenschaften, wie dem amphoteren Verhalten, Bildung einer schützenden Oxidschicht und die Bildung von hygroskopischen Halogeniden, ähnelt Scandium dem Aluminium. Es wird auch zu den Leichtmetallen gezählt. Für Scandium ist bis jetzt noch keine technische Anwendung gefunden worden. Für den Menschen ist Scandium nicht essentiell und nicht im Körper enthalten.^[6, 7]

Chrom

Chrom ist mit der Ordnungszahl 24 das erste Element der 6. Gruppe. Die schweren Homologen sind Molybdän, Wolfram und Seaborgium. Die Oxidationsstufe +III ist die stabilste des Chroms. Weitere, öfter auftretende Oxidationsstufen sind +II und +VI. Das Chrom(III)ion bildet zahlreiche oktaedrische Komplexverbindungen, von denen viele kinetisch inert sind.

Das häufigste Vorkommen von Chrom ist das Chromerz Chromit (FeCr_2O_4). Die Gewinnung von elementarem Chrom erfolgt aus diesem Spinell. Die Hauptanwendung von Chrom liegt in der Stahlverarbeitung, wobei Chrom das wichtigste Legierungselement für nichtrostende und hitzebeständige Stähle ist. Reines Chrom wird aluminothermisch aus Chromoxid hergestellt (siehe Gleichung 2.2):



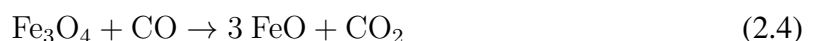
Die oktaedrische Koordination des Chrom(III)ions wird von der Elektronenkonfiguration bevorzugt, da der d^3 -Fall im oktaedrischen Feld die höchste Ligandenfeldstabilisierungsenergie bringt. Die dreifach entarteten t_{2g} -Orbitale werden jeweils einfach besetzt und liegen bei oktaedrischer Komplexierung energetisch günstiger vor als im Grundzustand des freien Ions. In diesem Zustand des Ions gibt es drei erlaubte d-d-Übergänge, wodurch die Farbigkeit der Chromkomplexe erklärt werden kann.

Für den Menschen ist Chrom(III) essentiell und kommt in einer Konzentration von etwa $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ im Körper vor. Es findet beim Glukoseabbau im Blut zusammen mit Insulin seinen Einsatz. Hingegen toxisch und kanzerogen wirken Chromverbindungen der Oxidationsstufe +VI. ^[6, 7]

Eisen

Eisen ist das erste Element der 8. Gruppe, die schweren Homologen sind Ruthenium, Osmium und Hassium. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Eigenschaften werden oft die ersten Elemente der 8.-10. Gruppe (Eisen, Cobalt und Nickel) als Eisengruppe bezeichnet, ihre schweren Homologen (Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin) werden als Platingruppe zusammengefasst. Die beiden häufigsten und beständigsten Oxidationsstufen des Eisens sind +II und +III.

Eisen ist nach Aluminium das häufigste Metall in der Erdkruste und insgesamt das vierthäufigste Element. Die Darstellung von Roheisen geschieht in großen Mengen im Hochofenprozess. Durch Zugabe von Kohlenstoff wird Eisenoxid über mehrere Schritte reduziert (siehe Gleichungen 2.3-2.5). Die Hauptanwendung von Eisen liegt in der Stahlindustrie.



Eisen ist von essentieller Bedeutung für alle Organismen. Der Mensch enthält etwa 60 mg kg^{-1} Eisen und braucht dies für den Aufbau von Hämoglobin sowie in Enzymen. Bei Pflanzen beeinflussen eisenhaltige Enzyme die Photosynthese sowie die Chlorophyllbildung.^[6,7]

2.2 Untersuchte Komplexbildner

2.2.1 EDTA

EDTA (Ethylendiamintetraacetat $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$) ist ein Ethylendiaminderivat, das 1935 von *F. Münz* in Deutschland patentiert wurde.^[9] Ursprünglich fand EDTA Einsatz als Wasserenthärter, um die Farben und Stoffe beim Waschen und Färben von Grauschleiern zu befreien. An jedem der beiden Stickstoffe des Ethylendiamins sind zwei Protonen durch Acetatreste ausgetauscht. Dies führt dazu, dass EDTA über sechs Koordinationsstellen verfügt (viermal über die Säurefunktion und zweimal über das freie Elektronenpaar am Stickstoff). In Verbindung mit einem Zentralatom kann EDTA eine oktaedrische Umgebung (Abbildung 2.1) aufspannen, dabei entstehen ausschließlich Fünfringe, die sehr stabil sind. Die sehr gute Stabilität der EDTA-Komplexe wird außerdem von dem enthalpischen Effekt bei Chelatkomplexen unterstützt (siehe Kapitel 3).

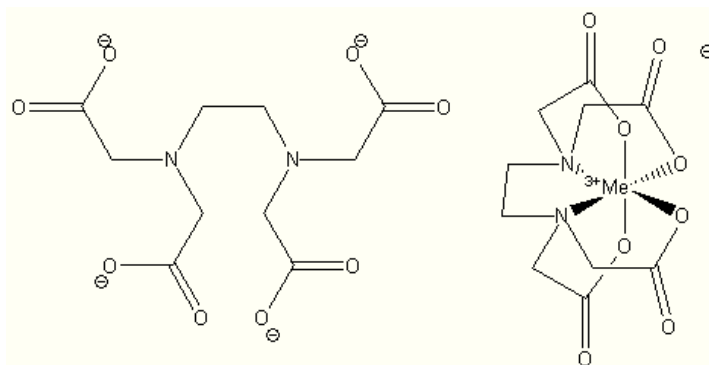


Abbildung 2.1: Links: Darstellung von EDTA. Rechts: Oktaedrische Komplexbildung eines dreiwertigen Metallions (Me).

In Tabelle 2.2 sind die literaturbekannten Stabilitätskonstanten für ein-, zwei-, drei- und vierwertige Metallionen zusammengefasst. Dabei wird der Trend der steigenden Stabilitätskonstanten bei steigender Ladung der Zentralatome gut deutlich. Die Ionenradien nehmen bei den höherwertigen Ionen durch die starke Kontraktion der Elektronenhülle ab. Dadurch kommt es bei der Komplexbildung zu höheren Bindungsenergien und damit zur Stabilisierung der Komplexe. Die Stabilitätskonstanten für die EDTA-Komplexe der dreiwertigen Ionen (Chrom, Eisen, Indium, Gallium und Scandium) können anhand der Ionenradien (siehe Tabelle 2.1) erklärt werden. In Chelatkomplexen bevorzugen aus sterischen Gründen größere Ionen Fünfringe, während kleiner Ionen Sechsringe bevorzugen. Der Metall-EDTA-Komplex bildet sechs Fünfringe aus, weshalb der Indiumkomplex (Ionenradius_{In} = 80 pm) die größte und

der Chromkomplex (Ionenradius_{Cr} = 61 pm) die kleinste Stabilitätskonstante der betrachteten Ionen besitzt.^[10] Die Werte für einzelne Metallionen variieren stark, so z. B. von dem dreiwertigen Chromion, dessen logK der Stabilitätskonstante mit EDTA zwischen 23,4 und 35,8 angegeben wird.

EDTA wird als Stabilisator von Bleichmitteln eingesetzt. Das EDTA fängt störende Metallionen wie Eisen, Mangan oder Nickel ab, bevor diese die Bleichmittel katalytisch zersetzen können. Dieses Prinzip wird bei Wasch- und Reinigungsmitteln, aber auch in der Papier-, Kosmetik- und Textilindustrie angewendet.^[4]

In der Natur kommt EDTA nur durch anthropogene Einflüsse vor. Da die Verwendung von EDTA hauptsächlich in wässrigen Lösungen stattfindet, findet man dementsprechend in Abwässern die höchsten Konzentration. In Böden können sich EDTA-Komplexe anreichern, in der Luft gibt es keine Hinweise auf EDTA-Rückstände, da EDTA einen sehr hohen Dampfdruck hat.

Durch den massenhaften Einsatz von EDTA (32500 t EDTA in Zentraleuropa 1997) ist EDTA in der wässrigen Umwelt omnipräsent, wodurch die Frage nach Bioverträglichkeit und Abbaubarkeit einen immer größeren Stellenwert einnimmt. Die guten Komplexbildungseigenschaften des EDTAs bringen Probleme mit sich, da giftige oder radioaktive Schwermetalle aus Gesteinen herausgelöst und in eine wasserlösliche Form gebracht werden, womit sie dem natürlichen Kreislauf zugeführt werden.^[17]

Biologisch ist EDTA schlecht abbaubar, weshalb es durch leichter abbaubare Komplexbildner, wie NTA (Nitrilotriessigsäure), ersetzt wird. Eine Möglichkeit der Zersetzung liegt in der Photolyse von [FeEDTA][−]. Bei Untersuchungen von *Nowack et al.* in der Schweiz wurde festgestellt, dass sich [FeEDTA][−] unter direkter Sonneneinstrahlung innerhalb von 20 Stunden so stark photolytisch zersetzt, dass es nicht mehr nachweisbar ist. Allerdings waren dies optimale Versuchsbedingungen und in Oberflächengewässern wäre diese Rate je nach Trübung des Wassers, Schattenwurf von Uferbepflanzung und Sonnenscheindauer und -intensität niedriger. Dies ist ein guter Ansatzpunkt für den Abbau von EDTA, da das meiste EDTA in der Natur Eisenionen komplexiert.^[18]

2.2.2 Oxalat

Oxalsäure ist die kleinste Dicarbonsäure (C₂H₂O₄) und kommt in vielen Pflanzen und Früchten vor. Im menschlichen Körper beeinflusst Oxalsäure die Bildung von Nierensteinen (Calciumoxalat) und wird im Stoffwechselkreislauf aus Glycin, Ascorbinsäure und Xylitol gewonnen. Technischen Einsatz findet Oxalsäure beim Beizen von Wolle, als Bleichmittel und bei der elektrochemischen Herstellung von Schutzschichten auf Aluminium. Als zweizähniger Ligand kann Oxalat ein Zentralatom ein-, zwei- oder dreifach komplexieren.^[19]

Tabelle 2.2: Zusammenstellung der bekannten logK der Stabilitätskonstanten von Metall-EDTA-Komplexen.

Metall	Schmidt ^[11]	MintEQ ^[12]	GeoChem ^[13]	Martell ^[14]	Byegard ^[15]	Mitchell ^[16]
Li ⁺		3,8	4	2,85		2,79
Na ⁺		2,71	2,7	1,66		1,7
K ⁺		1,65	1,7	0,96		
Cs ⁺		1,05	1,4	0,15		
Ag ⁺		8,05	8,4	7,32		7,32
Mg ²⁺	8,8	10,58	10,6	8,69; 9,72	8,8	8,64
Ca ²⁺	10,7	12,44	12,4	10,7; 10,85	10,7	10,6
Sr ²⁺	8,7	10,43	10,4	8,7		8,53
Cr ²⁺		15,31		13,61		
Ba ²⁺	7,9	9,59	10,2	9,92; 7,9		7,63
Mn ²⁺	23,2	15,6	15,6	13,98; 13,58	13,9	14
Fe ²⁺	14,3	16,01	16	14,33; 13,9	14,3	14,3
Co ²⁺	16,3	18,16	18,2	16,21; 15,4	16,3	16,3
Ni ²⁺	18,6	20,11	20,1	18,56; 17,5		18,6
Cu ²⁺	18,8	20,49	20,5	18,7; 17,7		18,8
Zn ²⁺	16,5	18	18,2	16,69; 16,50	16,5	16,5
V ²⁺		14,41		12,7		12,7
Cd ²⁺	16,5	18,1	18,2	16,61; 16,4		16,5
Sn ²⁺		27,02	24,6	18,3		
Hg ²⁺	21,7	29,4	23,2	22,1; 21,78		21,8
Pd ²⁺		27,31		18,5		
Pb ²⁺	18	19,71	19,7	17,9; 18,3		18
Al ³⁺	16,3	18,96	19,1	16,13		
Bi ³⁺		30,36		22,8; 17,4		
Co ³⁺		43,97	39,8	36		36
Cr ³⁺		35,8	26,8	23,4	23,4	24
Fe ³⁺	25,1	27,66	27,7	24,23; 25,1; 25,7		25,1
Ga ³⁺		24,26		20,25		
In ³⁺		27,46		24,95	25	
La ³⁺	15,5	17,92	19,2	15,14; 15,30		
Lu ³⁺	19,8	22,3		20,07; 19,07	19,8	
V ³⁺				25,9		
Gd ³⁺		19,91		17,2; 16,7		
Y ³⁺	18,1	20,64		17,98; 18,08		
Ru ³⁺					13,8	
Sc ³⁺		25,66	26,9	23,1	23,1	
Yb ³⁺		22,05	18,70; 19,39	19,5		
Tb ³⁺		20,43		17,67; 17,93	17,9	
Nd ³⁺		19,07		16,48; 16,75	16,6	
Eu ³⁺		19,81		16,69; 17,35	17,4	
Sb ³⁺					25,4	
Ce ³⁺			20,1	15,81; 15,45; 16,05		
Th ⁴⁺	23,2	26,65	28,3	23,2		
Zr ⁴⁺	29,5	32,8				
Ce ⁴⁺				24,2		

2.2.3 Aminosäuren

Aminosäuren gehören zu den Aminocarbonsäuren, sie enthalten eine Amino- und eine Carbonsäurefunktion und besitzen mindestens zwei Äquivalenzpunkte bei einer Säure-Base-Titration (je nach Seitengruppe auch mehr). In neutralem wässrigen und im festen Zustand liegen die Aminosäuren in ihrer zwitterionischen Form vor, wodurch die relativ hohen Schmelzpunkte erklärt werden können. Die Aminosäuren verhalten sich amphoter und haben sowohl im sauren als auch im basischen einen Pufferbereich.

Bei α -Aminosäuren befindet sich ein Kohlenstoffatom (α -C-Atom) zwischen den beiden funktionellen Gruppen. An dem α -C-Atom gibt es verschiedene Reste, wodurch die Aminosäuren unterschieden werden. Bis auf die einfachste Aminosäure, die als Rest ein Proton besitzt (Glycin), weisen alle Aminosäuren Chiralität auf. Es gibt 20 proteinogene Aminosäuren, die alle in der L-Konfiguration vorliegen und im Aufbau von Proteinen nachgewiesen werden können, siehe Abbildung 2.2. Es gibt noch rund 300 weitere Aminosäuren, die Funktionen in Zellen erfüllen, aber nicht in Proteinen vorkommen.

Aminosäuren sind wichtig für die Biosynthese von Proteinen. Durch Amidbildung können die Aminosäuren miteinander verknüpft werden. Dies funktioniert über eine Kondensationsreaktion, bei der Wasser abgespalten wird. Einige proteinogene Aminosäuren können vom Menschen nicht selber hergestellt werden, sondern müssen mit der Nahrung aufgenommen werden, darunter fallen Isoleucin, Leucin, Lysin, Phenylalanin, Threonin, Thyrptophan und Valin. Fehlen diese Aminosäuren in der Eiweißsynthese kann es zu lebensgefährlichen Mangelerscheinungen kommen. Die Kombination von wenigen Aminosäuren fasst man, bis zu einer molaren Masse von etwa 10000 Da, unter Polypeptiden zusammen. Die größeren Polypeptide werden dann als Proteine bezeichnet.

Freie Aminosäuren werden aufgrund ihrer ionischen Eigenschaften mit IC getrennt und durch Farbreaktionen mit Ninhydrin, *ortho*-Phthalaldehyd oder Fluorescamin nachgewiesen. Die Bestimmung kann auch mit *rp*-HPLC mit Vorsäulenderivatisierung mit aromatischen Derivaten, um die Hydrophobizität und die Fluoreszenz zu erhöhen, durchgeführt werden. [20,21]

In dieser Arbeit wird ein Vertreter aus fast jeder Gruppe untersucht. Für die aliphatischen Aminosäuren wird Glycin und Alanin, für die aromatischen Phenylalanin, für die mit Hydroxyfunktion Serin, für die sauren Glutaminsäure, für die basischen Arginin und als Iminosäure Prolin ausgewählt.

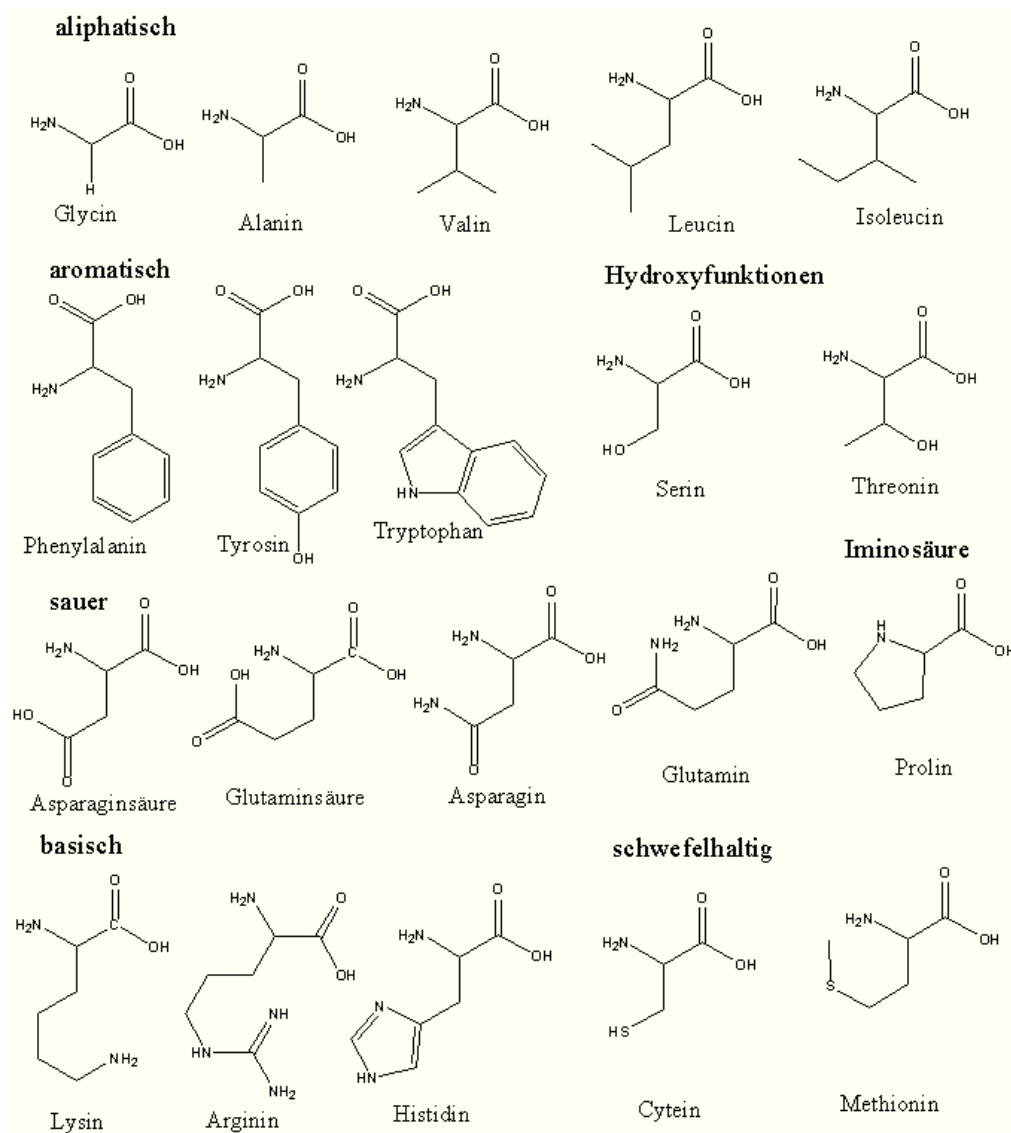


Abbildung 2.2: Aufstellung der 20 proteinogenen Aminosäuren mit Einteilung nach ihren funktionellen Resten.

2.2.4 Biogene Amine

Biogene Amine übernehmen wichtige Aufgaben im Körper, wie die Funktion als Hormone, Gewebshormone und Neurotransmitter. Die meisten biogenen Amine werden aus Aminosäuren gewonnen, so wird Tyrosin zuerst zu Dopamin, dann zu Noradrenalin und schließlich zum Adrenalin abgebaut. Die genannten Amine werden zu der Gruppe der Katecholamine gezählt, die unter anderen den Blutdruck regulieren. Das älteste bekannte Beispiel der biogenen Amine ist Adrenalin, das zugleich auch das erste synthetisch hergestellte Hormon ist. [20,22]

Biogene Amine treten vielfach in fermentierten oder auch in bakteriell verdorbenen, eiweißreichen Lebensmitteln auf. Bei hohen Konzentrationen kann dies Lebensmittelvergiftungen auslösen. Dabei spielen hauptsächlich Histamin und Tyramin eine Rolle. Allgemein können biogene Amine im Magen-Darm-Trakt mit Nitrilen zu stark cancerogenen Nitrosam-

2.3. BEISPIELE AUS DER LITERATUR FÜR ELEMENTSPEZIESANALYTIK DER VERWENDETEN METALLE UND LIGANDEN

mine reagieren. In Abbildung 2.3 sind die in der Dissertation verwendeten biogenen Amine zusammengestellt. [23, 24]

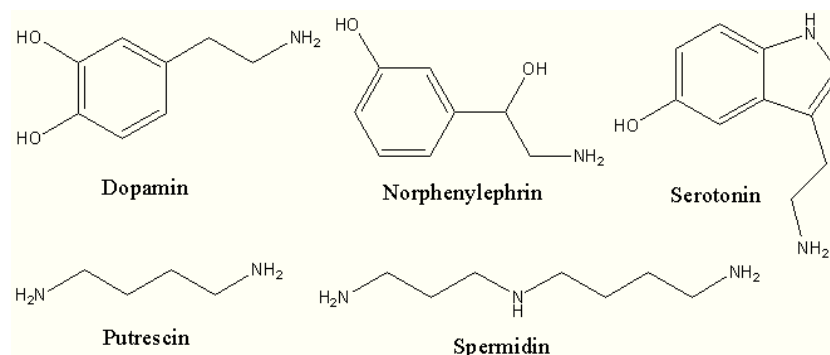


Abbildung 2.3: Darstellung der biogenen Aminen, mit denen gearbeitet wird.

Da für die Bildung von Metall-Ligand-Komplexen der bzw. die pK_S -Werte der Liganden eine wichtige Rolle spielen, sind die bekannten pK_S -Werte der verwendeten Liganden in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Für die Aminosäuren ist der isoelektrische Punkt (pI) angegeben, an dem die Aminosäuren komplett in ihrer zwitterionischen Form vorliegen.

Tabelle 2.3: pK_S - und pI-Werte der verwendeten Liganden. [21]

Ligand	pK_{S1}	pK_{S2}	pK_{S3}	pK_{S4}	pI
Oxalat	1,46	4,40			
EDTA	1,99	2,67	6,16	10,26	
Aminosäure					
Glycin	2,34	9,60			5,97
Serin	2,21	9,15			5,68
Alanin	2,35	9,87			6,02
Phenylalanin	1,83	9,13			5,48
Prolin	1,99	10,60			6,30
Arginin	1,82	8,99	12,48		11,50
Glutaminsäure	2,19	4,25	9,67		3,22
biogenes Amin					
Serotonin	10,4				
Dopamin	8,93				

2.3 Beispiele aus der Literatur für Elementspeziesanalytik der verwendeten Metalle und Liganden

In diesem Abschnitt wird eine Auswahl an Elementspeziesanalysen von Metallkomplexen im biologischen Umfeld vorgestellt, um die Anwendungsbereiche der Elementspeziesanalytik aufzuzeigen und die vorliegende Arbeit einordnen zu können.

Srivastava et al. haben Tomatenpflanzen mit Cr(III)-Lösungen bewässert und messen die Ver-

teilung von Chrom in den unterschiedlichen Pflanzenteilen. Dabei werden die Chromionen in Verbindung mit Carbon- oder Aminosäuren (Citronen-, Oxal-, Glutamin-, Asparaginsäure) zu den Pflanzen gegeben. Das Chrom ist isotonenmarkiert und nach 10 Tagen werden die Pflanzen geerntet, getrocknet und auf ihren ^{51}Cr -Gehalt untersucht. Der Chromanteil nimmt von den Wurzeln über die Stiele zu den Früchten ab. Je größer der Überschuss an Ligand ist (variiert zwischen 1:1 bis 1:100), desto stärker ist die Aufnahme des Chroms. Die Anreicherung tritt besonders bei den Carbonsäuren auf, bei den Aminosäuren ist der Effekt deutlich schwächer. Die Stärke der Anreicherung mit den unterschiedlichen Liganden stimmt in der Reihenfolge mit deren Stabilitätskonstanten mit Chrom(III) überein. CrCit bildet die stabilsten Komplexe und sorgt somit für eine hohe Biomobilität. [25]

Die Arbeitsgruppe um *dos Santos* hat den Einfluss von Aminosäuren (Cysteinhydrochlorid, Methionen und Methioninsulfoxid) auf die Komplexierung von Metallionen (Al, Cu, Pb, Mn, Zn, Cd und Ni) mit Huminsäuren untersucht. Dazu werden die Huminsäuren mit den Metallionen versetzt und überschüssige Ionen abdialysiert. Danach werden die Aminosäuren als Konkurrenten zu den Huminsäuren gegeben. Im Gegensatz zu den Huminsäurekomplexen können die Aminosäurekomplexe durch die Membran der Dialyseapparatur diffundieren und die Metallkonzentration wird mittels ICP-AES bestimmt. Es werden deutliche Komplexierungsunterschiede der Metallionen festgestellt. Al, Pb und Cd koordinieren hauptsächlich mit den Huminsäuren, wohingegen die restlichen Metalle die Aminosäuren bevorzugen. [26]

Dopamin, ein Neurotransmitter und biogenes Amin, steht im Verdacht eine wichtige Rolle bei Erkrankungen des Gehirns, wie Alzheimer oder Parkinson, einzunehmen. Deshalb haben *Zhang et al.* eine Möglichkeit entwickelt Dopamin neben anderen biogenen Aminen und Carbonsäuren, die in Realproben zugegen sind, selektiv nachzuweisen. Dazu benutzen sie die Voltammetrie mit einer HMDE (*hanging mercury drop electrode*). Sie haben herausgefunden, dass Aluminium nur mit Dopamin unter den Versuchsbedingungen (pH 8,5, Grundelektrolyt) einen Komplex bildet, der mittels Voltammetrie nachgewiesen werden kann. [27]

Die Verwendung von Chromstahl in der Medizin für Implantate ist Routine. Es wurde festgestellt, dass sich Chrom und auch andere Komponenten aus dem Stahl in den umliegenden Geweben anlagern. *Silwood* und *Grootveld* haben die Gelenkflüssigkeit aus dem Knie von Implantatträger untersucht, um die Chromspeziesverteilung besser zu verstehen. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wird der Gehalt an Chromkomplexen gemessen. Dabei werden besonders hohe Anteile an Alanin-, Glycin-, Glutamin- und Citratchromkomplexen gefunden. [28]

Neben den Bestimmungen von Spezieskonzentrationen können auch thermodynamische Daten ermittelt werden. Dies haben *Knox* und *Shibukawa* am Beispiel vom $[\text{CrEDTA}]^-$ -Komplex anhand von Messungen mit *rp*-HLPC mit UV/Vis-Detektion gezeigt. Bei den Messungen von verschiedenen $[\text{MeEDTA}]^{x-}$ -Komplexen (Fe(III), Cu(II) und Co(III)) ist aufgefallen, dass das Signal des $[\text{CrEDTA}]^-$ s wesentlich breiter ist als alle anderen Signale. Durch Variation des Puffers im Eluenten und der Untersuchung der Bodenhöhe können die Autoren zeigen, dass $[\text{CrEDTA}]^-$ mit den Puffern Acetat und Phosphat eine weitere Komplexierungs-

reaktion eingeht, die die Bande verbreitert. Die gleiche Reaktion bei den anderen Metallen verläuft entweder wesentlich langsamer (Co(III)) oder zu schnell (Fe(III)) als das sie auf einer chromatographischen Skala zu sehen wäre.^[29]

Petit et al. haben die ersten Oxalatkomplexe von La³⁺ und UO₂²⁺ untersucht und ihre Stabilitätskonstanten bestimmt. Dazu haben die Autoren eine Kopplung aus Kapillarelektrophorese (CE) und ICP-MS verwendet. Dabei nutzen sie die guten Trennmöglichkeiten der CE und die guten Nachweisgrenzen der ICP-MS aus. Da die Methode für Radionuklide angewendet werden soll, ist die Detektion von kleinsten Spuren notwendig. Die Oxalatkonzentration wird variiert und gegen die elektrophoretische Mobilität des Metalls aufgetragen. Aus dieser Auftragung können über verschiedene Modelle die Stabilitätskonstanten berechnet werden.^[30]

Eine oft verwendete Methode ist die Kopplung von ionenchromatographischen Trennungen und spektroskopischer Detektion. Die IC kann verschiedene Spezies auftrennen und das AES oder MS kann elementspezifisch detektieren. Diese Methode haben *Sun et al.* angewendet, um [MeEDTA]⁻-Komplexe in Abwässern nachzuweisen und zu quantifizieren. Sie haben sich dabei für eine anionische Trennung und die Detektion mit einem ICP-MS entschieden. Die Nachweisgrenzen der Methode liegen im unteren $\mu\text{g l}^{-1}$ -Bereich (0,1-5,0 $\mu\text{g l}^{-1}$).^[31] Die Vorteile dieser Methode nutzt *Beauchemin et al.* aus, um aus den Spezieskonzentrationen die Stabilitätskonstanten der [MeEDTA]^{x-}-Komplexe zu berechnen.^[32-34]

Zusammenfassend konnten die vielfältigen Anwendungsgebiete der Elementspeziesanalytik gezeigt werden, dabei kommen vor allem Kopplungen von zwei instrumentellen Methoden vor. Eine solche Kopplung (IC-ICP-AES) wird in der vorliegenden Arbeit angewendet.

2.4 Photolyse der [MeEDTA]^{x-}-Komplexe

[MeEDTA]^{x-}-Komplexe sind zumeist sehr stabile Komplexe, allerdings haben gezeigt Laborversuche, dass unter Bestrahlung mit Sonnenlicht oder UV-Licht das EDTA-Molekölion abgebaut und damit der Komplex zerstört wird. Dazu muss die für den *ligand metal charge transfer* (LMCT) benötigte Wellenlänge unter 294 nm (34000 cm⁻¹) liegen. Dies kann erreicht werden, wenn das Zentralatom gut reduzierbar und der Ligand einfach oxidierbar ist.^[35] Beim Vorhandensein von Titandioxid als Elektronenspender oder -empfänger und einem Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid, werden große Zersetzungsraten gefunden.^[36-38]

Die oxidative Zersetzung von reinem EDTA in Lösung unter Bestrahlung mit UV-Licht haben *Seliverstov et al.* untersucht. Sie haben einen unterschiedlich schnellen Abbau, je nach Bestrahlungsquelle (Quecksilber- und Xenonlampe) gefunden. Innerhalb von einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde mit der Xenonpulslampe ist EDTA zu über 80% abgebaut worden. Dieser Effekt kann durch Zugabe eines Oxidationsmittels wesentlich beschleunigt werden.^[39] Somit hängt ein Abbau eines [MeEDTA]⁻-Komplexes nicht nur von der Anwesenheit von einem zentralen Metallion ab, sondern hauptsächlich von dem Liganden selber. Die Metallionen ihrerseits können diesen Zerfall hemmen oder auch beschleunigen. Im Folgenden

sind einige Beispiele aus der Literatur zusammengestellt, die den Abbau von [MeEDTA]^{x-}-Komplexen enthalten.

Natarajan und *Endicott* haben die EDTA-Komplexe von Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Cr(III) und Rh(III) untersucht. Dazu haben sie die Absorptionsspektren gemessen und die wässrigen Komplexlösungen mit Wellenlängen im UV-Bereich bestrahlt. Dabei wird ein deutlicher Zerfall von [CoEDTA]²⁻ und [FeEDTA]⁻, ein mäßiger Zerfall von [RhEDTA]⁻ und quasi kein Zerfall von [CuEDTA]²⁻, [NiEDTA]²⁻ und [CrEDTA]⁻ festgestellt.^[40]

Madden et al. untersuchten den Zerfall der EDTA-Komplexe von Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) und Ni(II) bei Zugabe von Titandioxid. Dabei stellten sie fest, dass Kupfer und Blei den Zerfall stark beschleunigen, während Nickel, Cadmium und Zink ihn verlangsamen und Chrom ihn fast vollständig blockiert. Als Referenz der Zerfallgeschwindigkeit wird der Abbau von reinem EDTA unter den gleichen Bedingungen verwendet. Bei einem Blindversuch wurden die EDTA-Komplexe von Kupfer, Nickel und Blei ohne Katalysator bestrahlt. Es wurde nur ein Abbau von [PbEDTA]²⁻ festgestellt, allerdings war der betrachtete Zeitraum mit zwei Stunden klein.^[41]

Klewicki et al. haben das kinetische Verhalten von unterschiedlichen Mangankomplexen untersucht. Dabei haben sie sich mit [MnEDTA]²⁻ beschäftigt und festgestellt, dass unter normaler Laborlichteinstrahlung kein Abbau des Komplexes beobachtet werden kann.^[42]

2.4.1 Photolyse des [FeEDTA]⁻-Komplexes

Der [FeEDTA]⁻-Komplex ist, trotz seiner hohen Stabilitätskonstante ($\log K_{FeEDTA} = 25,1$)^[43], photolabil. Durch die Einstrahlung von Sonnenlicht wird das Eisen(III) angeregt und durch Übertragung eines Elektrons vom Liganden zu Fe(II) reduziert, während der Ligand oxidiert bzw. abgebaut wird. Durch das Redoxverhalten von Fe(II)/Fe(III) in wässrigen Lösungen (das Standardpotential zwischen Fe(II)/Fe(III) liegt bei +0,771 V, das von Sauerstoff und Wasser O₂/H₂O bei +1,229 V) wird Fe(II) wieder oxidiert und der Kreislauf kann von neuem beginnen.^[44] Die bekannten Mechanismen zum [FeEDTA]⁻-Abbau werden im Folgenden gezeigt.

Die ersten Veröffentlichungen zum Thema [FeEDTA]⁻ befassen sich mit der Darstellung der Komplexe, wie auch deren chemischen Eigenschaften. Die Photolyseeigenschaft des [FeEDTA]⁻-Komplexes wurde nicht beschrieben.^[43,45,46]

Erst 1952 haben *Jones* und *Long* auf die Photolyse von [FeEDTA]⁻-Komplexen durch Sonnenlicht hingewiesen und die Handhabung in roten oder dunklen Gefäßen geraten.^[47] Dabei beschreiben die beiden Autoren den Zerfall des Komplexes analog zu dem gut untersuchten Zerfall von Eisen(III)-trioxalat und Eisen(III)-Citrat. [Fe(Ox)₃]³⁻ ist das Standardreagenz der Aktinometrie, die den quantitativen Zerfall des [Fe(Ox)₃]³⁻-Komplexes ausnutzt, um die Intensität der Sonnenstrahlung zu bestimmen. Die Autoren vermuten eine Regeneration des [FeEDTA]⁻-Komplexes, wenn EDTA im Überschuss in der Lösung vorhanden ist.

Hill-Cottingham unterstützt die Untersuchungen von *Jones* und *Long*, da ihm beim Arbeiten mit FeEDTA^- -Komplexen aufgefallen ist, dass die Ergebnisse schlecht reproduzierbar sind. Er stellt dabei einen photochemischen Abbau fest, der auch auf andere Fe-Komplexe zutrifft. In Übereinstimmung mit seinen Messdaten postuliert er eine Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} und eine Oxidation des Liganden. In der wässrigen Umgebung wird das Eisen zu wieder zu Fe^{3+} oxidiert. Abbauprodukte des Liganden konnten nicht festgestellt werden. [48]

Die Vermutung der Regeneration von *Jones* und *Long* kann von *Kruger* und *Agterdenbos* bestätigt werden. Sie haben $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexe belichtet und deren Extinktion bei einer Wellenlänge, die der Absorption des $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexes zugeordnet wird, gemessen, danach werden die Lösungen im Dunkeln gelagert und nochmals vermessen. Die Veränderungen der Extinktion wird teilweise in der Dunkelphase wieder ausgeglichen. [49]

Untersuchungen von *Lambert et al.* zeigen, dass bei dem photochemischen Abbau des $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexes ein Fe(II) -Komplex entsteht, der stark reduzierend wirkt. Der Komplex kann in neutraler und leicht saurer Lösung Silberionen zu Silber reduzieren. Des Weiteren postulieren sie einen schrittweisen Abbau des EDTAs (siehe Abb 2.4). Der Abbau läuft dabei über radikalische Zwischenstufen, bei denen zuerst von einem Säurerest ein Elektron auf das Fe^{3+} übertragen wird, dann löst sich die Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffen radikalisch und Kohlenstoffdioxidmoleküle werden eliminiert. [50]

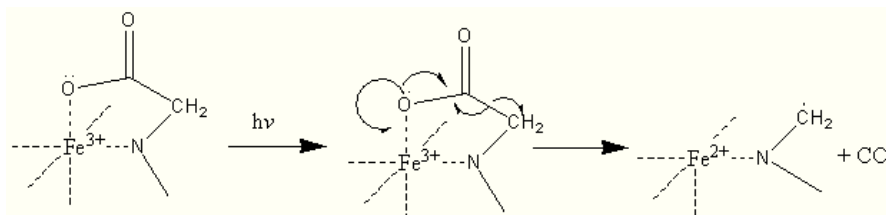


Abbildung 2.4: Radikalischer Abbau des FeEDTA^- -Komplexes unter Belichtung mit Sonnenlicht nach *Lambert et al.* [50]

1975 haben *Lockhart* und *Blakeley* den Photolyseprozess des $[\text{FeEDTA}]^-$ s untersucht. Sie bestrahlten dazu $[\text{FeEDTA}]^-$ unterschiedlich lang mit einer Xenon-Bogenlampe und bestimmten mittels GC-Messungen den Gehalt an Komplexen. Die Messungen werden bei drei pH-Werten durchgeführt, dabei zeigt sich der stärkste Abbau bei $\text{pH} = 4,5$, dann kommt der Abbau bei $\text{pH} = 6,9$ und am langsamsten verläuft der Abbau bei $\text{pH} = 8,5$. Bei $\text{pH} = 4,5$ ist nach vier Stunden Bestrahlung kein $[\text{FeEDTA}]^-$ mehr messbar, bei $\text{pH} = 8,5$ passiert dies erst nach 32 Stunden Bestrahlung. Als Abbauprodukte werden ED3A (N-Carboxymethyl-N,N'-Ethyldiglycin), EDDA-N,N' (N,N'-Ethyldiglycin), EDDA-N,N (N-Carboxymethyl-N-Aminoethylenglycin), EDMA (N-Aminoethylenglycin), IMDA (Iminodiessigsäure) und Glycin identifiziert. In Abbildung 2.5 sind die beiden vorgeschlagenen Abbauwege des $[\text{FeEDTA}]^-$ s dargestellt.

Der Abbau fängt bei den Acetatresten an. Diese werden nacheinander abgebaut bis nur noch das Ethylendiamingerüst mit einem Acetatrest oder Glycin übrig ist. Bei höheren pH-Werten überwiegt der Abbau bis zum Glycin, während bei sauren Bedingungen das Ethylendiamin-

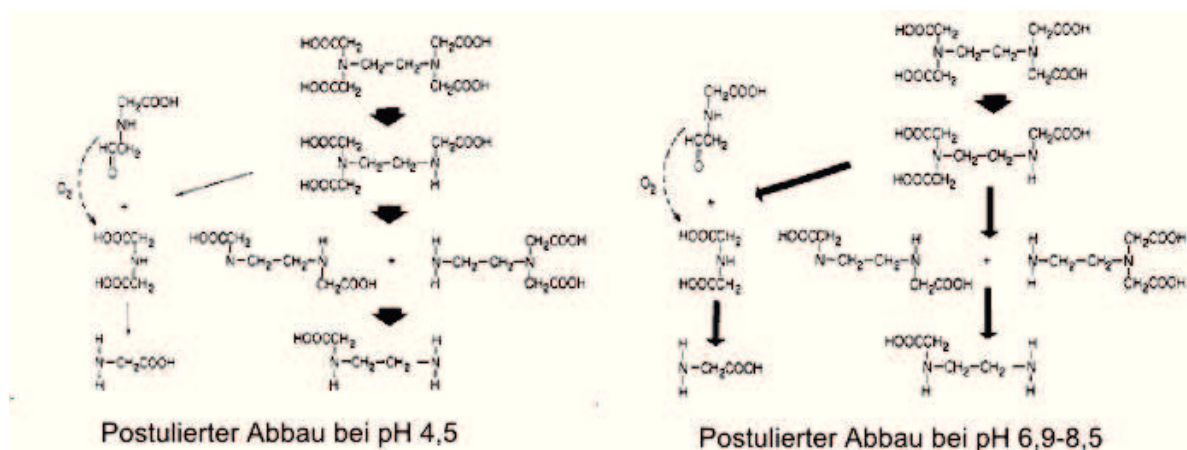


Abbildung 2.5: Abbau des FeEDTA-Komplexes unter Bestrahlung nach *Lockhart et al.* bei verschiedenen pH-Werten. ^[51]

gerüst erhalten bleibt. ^[51]

Weitere Untersuchungen zur der Photostabilität von NaFeEDTA haben *Fidler et al.* 2004 veröffentlicht. Sie wollten die Möglichkeit überprüfen, ob NaFeEDTA als Eisenquelle in Lebensmitteln wie Fisch- und Sojasauce dienen kann. Die vor allem in Asien verwendeten Nahrungsmittel werden oft auf Märkten unter dem Einfluss von Sonnenlicht verkauft. Als Blindprobe wird NaFeEDTA in bidest. Wasser untersucht. Es werden dabei verschiedene Lichtquellen, wie Sonnenlicht, künstlichen Licht und Fluoreszenzlicht, sowie unterschiedliche Gefäßtypen verwendet. In Glas- und PET-Gefäßen wird der stärkste Abbau bei direkter Bestrahlung mit künstlichen Sonnenlicht erhalten. Dieser beträgt nach 17 Tagen 59 bzw. 56%. Einen guten Schutz bieten dunkle Gefäße, in denen fast kein Abbau (6% in 51 Tagen bei künstlichen Licht) stattfindet. ^[52]

Untersuchungen an Realproben werden von *Kari et al.* publiziert. Die Gruppe hat den Abbau von $[\text{FeEDTA}]^-$ in Oberflächengewässern der Schweiz dokumentiert. Dabei ist der Abbau der Eisenspezies langsamer als erwartet, was die Autoren zu der Vermutung führt, dass es auch lichtstabile $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexe gibt. ^[53]

Eine weitere Studie zeigt einen stärkeren Abbau von $[\text{FeEDTA}]^-$. *Nowack et al.* haben dazu $[\text{FeEDTA}]^-$ -Lösungen 6,5 Stunden bzw. 20 Stunden direkter Sonnenstrahlung ausgesetzt und dann den Gehalt an $[\text{FeEDTA}]^-$ bestimmt. Nach 6 Stunden ist nur noch 1% des Komplexes nachweisbar, nach 20 Stunden wird nichts mehr gefunden. Für die Bioeliminierbarkeit entspricht das einem Prozentsatz von 53% und 92%. ^[18]

Sörensen et al. haben den photochemischen Abbau von $[\text{FeEDTA}]^-$ unter der Anwesenheit von Huminsäuren untersucht. Huminsäuren kommen in allen Gewässern vor und sind UV-aktiv, wodurch sie den Prozess der Photoabbaus des $[\text{FeEDTA}]^-$ s hemmen. Sie zeigen, dass der Photoabbau von EDTA etwa 200-mal langsamer verläuft als der des $[\text{FeEDTA}]^-$ s und dass Huminsäuren tatsächlich den Abbau von $[\text{FeEDTA}]^-$ behindern. Dabei ist der Effekt stärker je höher die Konzentration an Huminsäuren ist. ^[54]

Insgesamt kann festgehalten werden, dass der [FeEDTA]⁻-Komplex stark lichtempfindlich ist und dies bei der Lagerung von Modelllösungen berücksichtigt werden muss.

2.5 Adsorption von [MeEDTA]^{x-}-Komplexen und Metallionen

Bei den Untersuchungen von Me:EDTA-Systemen ist aufgefallen, dass die Gesamtintegrale der Chromatogramme abhängig von der enthaltenen Ligandenkonzentration sind. Um diesen Effekt erklären zu können, wird auf die Adsorption von Metallionen und -komplexen an Oberflächen eingegangen.

Bei niedrigen EDTA-Gehalten werden [MeEDTA]^{x-}-Komplexe gut an Metalloxidoberflächen adsorbiert. Dabei gibt es zwei Ausrichtungsmöglichkeiten, einmal Oberfläche-Ligand-Zentralatom oder Oberfläche-Zentralatom-Ligand. Bei der Adsorption kommt es zu einer Austauschreaktion, bei der von der Oberfläche Hydroxidionen gegen den Komplex ausgetauscht werden. Die Adsorption ist stark vom pH-Wert der Lösungen abhängig, bei niedrigen pH-Werten (unter 5) sind die Komplexe ([PbEDTA]²⁻, [CuEDTA]²⁻ und [NiEDTA]²⁻) nahezu vollständig adsorbiert. [FeEDTA]⁻ und [CoEDTA]²⁻ zeigen eine niedrigere Adsorptionstendenz, diese steigt aber auch mit sinkendem pH-Wert an. ^[55]

Szecsody et al. haben die Adsorption von [CoEDTA]²⁻ und [CaEDTA]²⁻ an mit Eisenoxid beschichteten Sand festgestellt. Dies führt zur Trennung vom Zentralatom und dem Liganden. Der Ligand kann Eisen aus dem Sand lösen und es wird [FeEDTA]⁻ gefunden. Die Adsorption hängt auch bei diesen Komplexen von dem pH-Wert ab. ^[56]

In der Arbeitsgruppe *Xu et al.* wird die Adsorption von Cu(II)-Ionen an Böden untersucht. Dabei werden organische Säuren (Salicyl- und Phthalsäure) hinzugefügt, um die Adsorption zu erhöhen. Es kann gezeigt werden, dass die Zugabe einer organischen Säure die Adsorption erhöhen kann und dass bei höheren Metallionenkonzentrationen bei gleichbleibender Ligandenkonzentration die Adsorption sinkt. Die Phthalsäure mit ihren zwei Carbonsäurefunktionen zeigt einen deutlicheren Einfluss auf das Adsorptionsverhalten als die Monocarbonsäure Salicylsäure. ^[57]

Neben der Adsorption von [MeEDTA]^{x-}-Komplexen an polaren Oberflächen ist in der Literatur die Adsorption von Metallionen (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd und Pb) an PE-Oberflächen beschrieben. Obwohl die PE-Oberfläche als inert angesehen werden kann, finden *Holmes et al.* deutliche Mengen an Schwermetallen bei der Exposition von PE-Pellets im Meerwasser. Sie führen dies auf nicht reagierte Bestandteile im PE oder auf die im Polymer enthaltenen Additive zurück. Je älter das Polymer ist, desto schneller läuft die Adsorption ab. ^[58]

Gaillard und Strauss haben bei der Aufbewahrung von DNA in Polymergefäßen (PE und PP) Probleme mit Adsorptionseffekten. Obwohl die DNS ein sehr polares, teilweise geladenes Molekül ist, adsorbiert es an den hydrophoben Polymeren. Allerdings wird nicht geklärt, ob die Adsorption an dem Polymer oder an Additiven im Polymer stattfindet. In relativ hochsalinen Lösungen (2,5 mmol l⁻¹ NaCl pH 7,5) finden die Wissenschaftler eine Adsorption von

etwa 90% der eingesetzten DNS innerhalb von 3 Stunden. ^[59]

Hoffmann und *Bosholm* haben gezeigt, dass Metallionen an vielen Oberflächen (Quarzglas, Plaste, Metalloberflächen) mehr oder weniger stark adsorbiert werden. Je nach verwendetem Metallion ändert sich der pH-Wert der stärksten Adsorption. Die Zugabe von Komplexbildner, wie EDTA und Citrat, bringen eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit. Dabei zeigt EDTA als stärkster Komplexbildner die besten Lösungseigenschaften. ^[60]

3 Stabilitätskonstanten

3.1 Massenwirkungsgesetz und Stabilitätskonstanten

Die Beschreibung der Stabilitätskonstanten erfolgt aus dem Massenwirkungsgesetz. Dieses wurde zuerst 1867 von den beiden Norwegern *P. Waage* und *C.M. Guldberg* wie folgt beschrieben:

Bei einem chemischen Gleichgewichtszustand in homogenen, d. h. einphasigen System, ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentration der Reaktionsprodukte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe (Reaktanden, Edukte) bei einer bestimmten Temperatur konstant. ^[61]

Bei ihren Veröffentlichungen führten sie den Begriff der *aktiven Masse* ein, welchen wir heute unter Aktivität verstehen. Gleichung 3.1 gibt die allgemeingültige Form des Massenwirkungsgesetzes an. ^[61,62]

$$K_{td} = \prod_i [a_i]^{\nu_i} \quad (3.1)$$

mit K = thermodynamische Gleichgewichtskonstante, a = Aktivität, ν = stöchiometrischer Faktor.

Die Aktivität ist die Konzentration, die effektiv für eine Reaktion zur Verfügung steht. Bei verdünnten Lösungen sind die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 und damit entsprechen die Aktivitäten den Konzentrationen (siehe Gleichung 3.2). ^[62,63]

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (3.2)$$

mit γ = Aktivitätskoeffizient und x = Konzentration.

Die Gleichgewichtskonstante K_{td} (bei der Betrachtung von Komplexgleichgewichten meistens als Stabilitätskonstante bezeichnet) gibt die Lage des Gleichgewichts der Reaktion an. Dabei ist es für die allgemeine Betrachtung unerheblich, ob die Reaktion mit Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen von statten geht. Im Einzelnen muss bei den Berechnungen berücksichtigt werden, dass z. B. bei Gasen mit den Partialdrücken gerechnet werden muss.

Da in der Analytik Konzentrationen gemessen werden, wird die konventionelle Gleichgewichtskonstante K untersucht, siehe Gleichung 3.3. Diese geht bei niedrigen Konzentrationen (unter $0,001 \text{ mol l}^{-1}$) in die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_{td} über. Hierbei ist zu beachten, dass K abhängig von der Ionenstärke der Lösung ist, wohingegen K_{td} durch Berücksichtigung der Aktivitäten unabhängig von der Ionenstärke ist.

$$K = \prod_i [x_i]^{\nu_i} \quad (3.3)$$

In Gleichung 3.4 ist die Reaktionsgleichung einer Komplexbildungsreaktion und dem dazugehörigen Massenwirkungsgesetz dargestellt. In dem Beispiel wird die Bildung des Komplexes MeL^{n-m} untersucht. Falls die Zerfallsreaktion untersucht wird, wird der Kehrwert des Massenwirkungsgesetz gebildet und dadurch die Dissoziationskonstante erhalten.

$$\text{Me}^{n+} + \text{L}^{m-} \rightleftharpoons \text{MeL}^{n-m} \Rightarrow K = \frac{[\text{MeL}^{n-m}]}{[\text{Me}^{n+}] * [\text{L}^{m-}]} \quad (3.4)$$

mit Me^{n+} = n-wertiges Metallion, L^{m-} = m-wertiges Ligandion, MeL^{n-m} = (n-m)-geladenes Komplexion, $[x]$ = Konzentration des Stoffes x.

Je größer eine Stabilitätskonstante ist, desto stabiler ist der entsprechende Komplex, d.h. das Gleichgewicht der Reaktion liegt stark auf der Seite der Produkte. Der Komplex kann in seinen Eigenschaften von denen der Ausgangsprodukte unterschiedlich sein, wie z. B. die Farbe, Leitfähigkeit oder chemische Reaktivität. ^[10,44]

Die Stabilität eines Komplexes setzt sich aus zwei Stabilitätskomponenten zusammen. Dies sind die thermodynamische Stabilität und die kinetische Inertheit. Wie in Abbildung 3.1 an der freien Reaktionsenthalpie zu erkennen, ist Edukt A thermodynamisch weniger stabil als Produkt B. Allerdings ist in Fall a) die Aktivierungsenergie G^\ddagger der Reaktion so groß, dass die Reaktion kinetisch gehemmt ist. Somit ist Edukt A in diesem Fall inert. In Fall b) kann die Aktivierungsenergie leichter überwunden werden und das thermodynamische günstigere Produkt B wird gebildet.

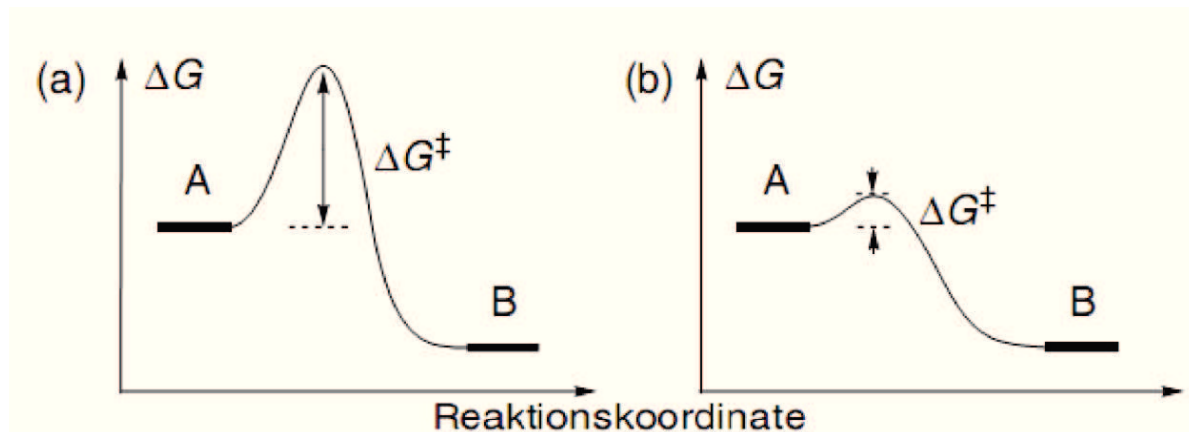
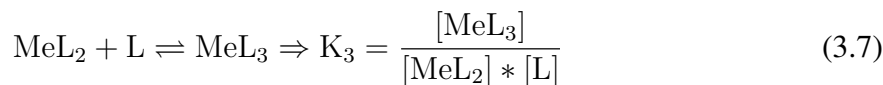
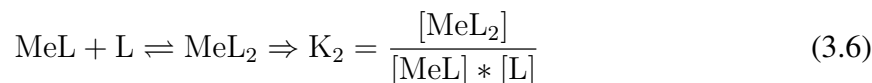


Abbildung 3.1: Darstellung von thermodynamischer Stabilität und kinetischer Inertheit. ^[10]

Da Inertheit und Labilität nur relative Aussagen zulassen, hat *H. Taube* vorgeschlagen alle Komplexe, die bei einer Temperatur von 25 °C innerhalb von einer Minute vollständig reagieren als labil anzusehen. Alle anderen Komplexe werden als inert eingestuft. ^[64]

Da die meisten Metalle von mehreren Liganden gleicher Art komplexiert werden können, setzt sich die Stabilitätskonstante aus mehreren Stufen zusammen. Jede Komplexbildungsstufe wird über ein Gleichgewicht beschrieben und hat somit auch eine Stabilitätskonstante K_n . Das Produkt der einzelnen Stabilitätskonstanten ergibt die gesamte Stabilitätskonstante β_n .

$$\text{Me} + \text{L} \rightleftharpoons \text{MeL} \Rightarrow K_1 = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}] * [\text{L}]} \quad (3.5)$$



$$\beta_n = K_1 * K_2 * K_3 * \dots * K_n \quad (3.9)$$

Der Betrag der Teilstabilitätskonstanten wird mit steigender Komplexierung kleiner, die gesamte Stabilitätskonstante nimmt allerdings zu. Dabei gibt es Ausnahmen, falls durch einen weiteren Liganden der elektronische Aufbau des Komplexes geändert wird (z. B. Wechsel eines *high-* zu einem *low-spin* Komplex) oder eine Änderung der Koordinationszahl auftritt.

3.2 Effektive Stabilitätskonstanten

Für die Bestimmung von Stabilitätskonstanten ist es wichtig deren Abhängigkeiten von äußeren Einflüssen zu kennen. Die Stabilitätskonstante ist temperaturabhängig. Wenn die Reaktionsenthalpie ΔH_R bekannt ist und angenommen werden kann, dass in dem betrachteten Temperaturbereich die Enthalpie konstant ist, kann über die *van't Hoff*-Gleichung 3.10 die Stabilitätskonstante berechnet werden.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2} \quad (3.10)$$

mit R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur.

Um die Temperatur als Störfaktor auszuschließen, werden die meisten Bestimmungen in temperierten Gefäßen (25 °C, Standardtemperatur für Stabilitätskonstanten) durchgeführt.

Weitere Einflussgrößen sind der pH-Wert der Messlösungen, sowie die Ionenstärke I derselben. Der pH-Wert beeinflusst den Protonierungsgrad der Liganden, der sich auf das Komplexierungsverhalten auswirkt. Ebenso können die Komplexzentren (meistens Metallionen) in unterschiedlichen Formen vorliegen. So kann es bei hohen pH-Werten zu Hydroxidkomplexen kommen, wodurch das Metall nicht mehr in seiner freien Form vorliegt und nur von sehr starken Komplexbildnern komplexiert werden kann.

Die Ionenstärke der Lösung hat, wie schon erwähnt, einen Einfluss auf die Stabilitätskonstanten wie in Abbildung 3.2 gezeigt ist. Diesen Zusammenhang beobachtete *C.W. Davies* 1938 und entwickelte eine empirische Formel zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen und die Berechnung der Stabilitätskonstanten auf $I = 0 \text{ mol l}^{-1}$. Die Formel ist eine Abwandlung der *Debye-Hückel* Theorie und gilt nur für verdünnte Lösungen. Sind die Lösungen stark verdünnt, geht die *Davies*-Gleichung 3.11 in die *Debye-Hückel* Theorie über. ^[65]

$$\log \gamma_i = -0,51 z_i^2 * \left[\frac{\sqrt{I'}}{1 + \sqrt{I'}} - 0,3 I' \right] \quad (3.11)$$

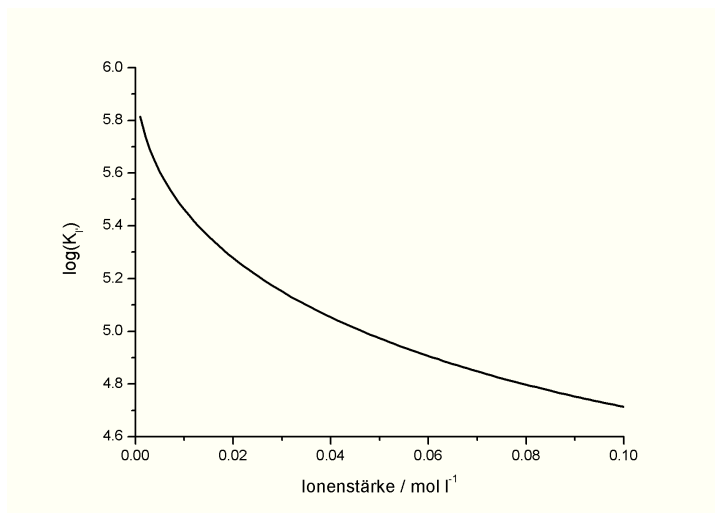


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von der Ionenstärke in der Lösung. Angenommen wurde die Reaktion: $\text{Me}^{2+} + \text{L}^{3-} \rightleftharpoons \text{ML}^-$ mit einer Stabilitätskonstanten von $\log K = 6$. Die Berechnung erfolgt nach den Gleichungen 3.11 und 3.12.

mit z = Ladung der Ionen.

$$K_{I=0} = K_I' * \frac{\prod_i \gamma_{i,\text{Produkte}}^\nu}{\prod_i \gamma_{i,\text{Edukte}}^\nu} \quad (3.12)$$

mit ν = stöchiometrischer Faktor der Ionen.

Neben der Ionenstärke spielt auch der pH-Wert der Messlösungen eine wichtige Rolle. Abhängig von den pK_S -Werten der Liganden kann der Korrekturwert β_L berechnet werden. Dabei wird berechnet welcher Anteil an Ligand sich in der relevanten, aktiven Form vorliegt und zur Komplexierung fähig ist (siehe Gleichung 3.13).

$$\beta_L = \frac{[\text{L}]}{\sum_i [\text{H}_n\text{L}]_i} = \frac{[\text{L}]}{[\text{L}_{\text{ges}}]} \quad (3.13)$$

mit $[\text{L}_{\text{ges}}]$ = Gesamtkonzentration an Ligand.

β_L lässt sich näherungsweise aus den Säurekonstanten der einzelnen Protolysenstufen des Liganden berechnen. Im Folgenden wird ein Beispiel für einen Liganden mit vier Protolysenstufen gezeigt.

$$\beta_L = \frac{[\text{L}]}{[\text{H}_4\text{L}] + [\text{H}_3\text{L}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{L}]} \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{\beta_L} = \frac{[\text{H}_4\text{L}]}{[\text{L}]} + \frac{[\text{H}_3\text{L}]}{[\text{L}]} + \frac{[\text{H}_2\text{L}]}{[\text{L}]} + \frac{[\text{HL}]}{[\text{L}]} + 1 \quad (3.15)$$

Aus dem Massenwirkungsgesetz der Protolysenstufen lassen sich die Quotienten durch $[\text{H}^+]$ und K_n ersetzen (siehe Gleichung 3.16).

$$\frac{1}{\beta_L} = \frac{[\text{H}^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + 1 \quad (3.16)$$

Die Anpassung wird ebenso für das Metallion durchgeführt. Da die Stabilitätskonstanten der Hydroxokomplexe negative Werte besitzen, ist der Einfluss bei niedrigen pH-Werten sehr gering und kann vernachlässigt werden. Nach der Berechnung von β_L und β_{Me} wird der Wert

mit der Stabilitätskonstanten multipliziert und damit zur Konditionalkonstante K_{eff} zusammengefasst, siehe Gleichung 3.17. Die Konditionalkonstante ist immer geringer als die Stabilitätskonstante, da der Ligand fast nie komplett in seiner aktiven Form vorliegt. Die Konditionalkonstante ist pH-abhängig und muss für jeden pH-Wert berechnet werden.^[66,67]

$$K_{\text{eff}} = K * \beta_L * \beta_{\text{Me}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}_{\text{ges}}] * [\text{L}_{\text{ges}}]} \quad (3.17)$$

In Abbildung 3.3 ist der Korrekturterm für fünf verschiedene Liganden dargestellt. Der pH-Wert hat dabei den größten Einfluss Liganden mit mehreren Säurefunktionen.

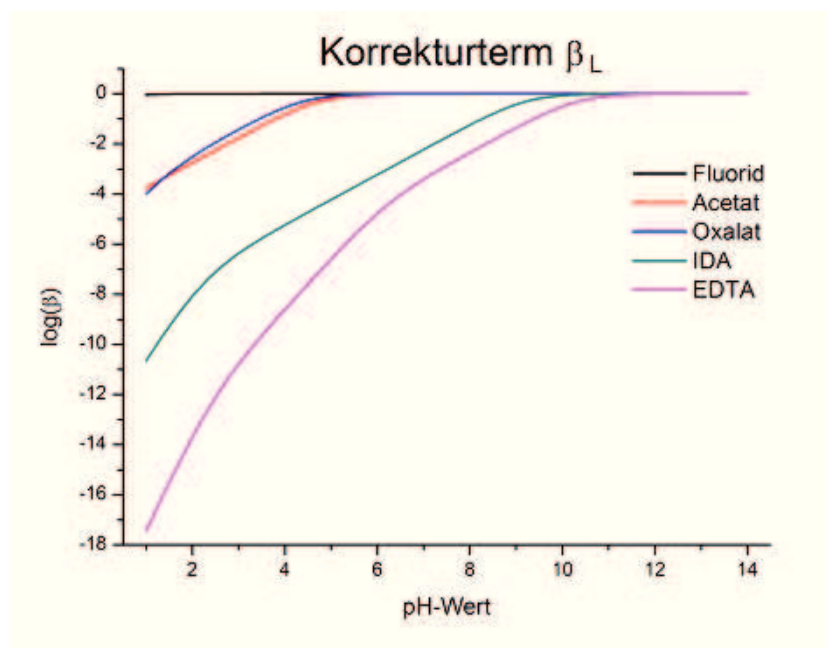


Abbildung 3.3: Einfluss des pH-Wertes auf den Korrekturterm β_L . IDA ist die Abkürzung für Iminodiacetat.^[68]

3.3 Trends von Stabilitätskonstanten

Die Stabilitätskonstante von Komplexen kann aufgrund der Eigenschaften des Zentralatoms und des Liganden abgeschätzt werden. Zuerst werden die Trends, die das Zentralatom betreffen, dargestellt. Bei den Metallen spielt die Ladung eine Rolle. Meistens bildet das höherwertige Metall einen stabileren Komplex als das niederwertige Metall. Grund dafür ist die kürzere Bindung und damit höhere Bindungsenergie.

Irving und *Williams* haben in der ersten Reihe der Übergangsmetalle eine Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten der zweiwertigen Ionen gefunden. Die Reihe trägt den Namen ihrer Entdecker, die *Irving-Williams-Reihe*:

Stabilitätskonstanten $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

Die Reihe ist hauptsächlich mit den kleineren Ionenradien und der größeren Bindungs- und Kristallfeldstabilisierungsenergie zu erklären.

Weitere Faktoren sind das gebildete Koordinationspolyeder und die Elektronenkonfiguration

der Komplexe. So sind oktaedrische Komplexe von Cr^{3+} (d^3 , t^3_{2g}) und Co^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} und Pt^{4+} (alle *low-spin*- d^6 , t^6_{2g}) relativ stabil, weil sie ein Energieminimum bilden. Bei tetraedrischen Komplexen sind die d^0 und d^{10} , sowie d^7 -*high-spin* stabile Konfigurationen.

Bei den Liganden kommt es auf die Donorstärke des Liganden an. Unter starken Liganden werden Liganden verstanden, die viele Elektronen besitzen und diese zur Bindung benutzen können. Starke Liganden sorgen für eine große Ligandenfeldaufspaltung am Zentralatom. Die Ligandenstärke kann der spektrochemischen Reihe entnommen werden (siehe Abbildung 3.4). Ein weiterer Punkt zur Abschätzung der Stabilitätskonstanten ist die Zähigkeit von Ligan-

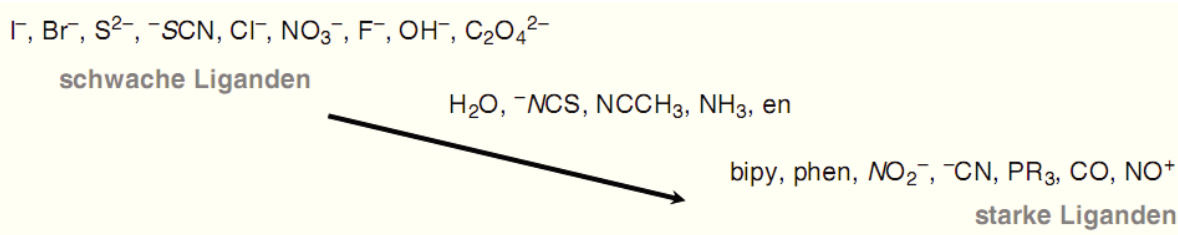


Abbildung 3.4: Aufteilung der Liganden in schwache und starke Liganden in der spektrochemischen Reihe ^[7]

den. Dabei sind mehrzählige Liganden entropisch den einzähligen Liganden überlegen, da z. B. bei einer Komplexbildung durch einen Ethylendiaminliganden ein Teilchen gebunden, zwei aber freigesetzt werden und damit die Entropie des Systems erhöht wird.

Die letzten drei Punkte betreffen die Kombination aus Metall und Ligand. Wenn die Gesamtvalenzelektronenzahl des Komplexes 18 beträgt, ist der Komplex in der Regel thermodynamisch stabil, da er die angestrebte Edelgaskonfiguration besitzt. Zur Berechnung werden die d -Elektronen des Zentralatoms und die beigesteuerten Elektronen des Liganden herangezogen.

Desweiteren gibt es noch das Elektroneutralitätsprinzip, nach dem stark positive Metallionen gerne stark negativ geladene Ligandionen suchen, um einen möglichst guten Ladungsausgleich zu erhalten. Neutrale Metallatome hingegen suchen eher nach π -Donor Liganden, wie z. B. $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Abschließend wird das HSAB-Prinzip nach *Pearson* vorgestellt. Dieses Prinzip besagt, dass harte Säuren mit harten Basen (ebenso weich-weich) stabile Verbindungen ergeben, wohingegen Kombinationen aus hart und weich zu eher instabilen Verbindungen führen. Hart steht dabei für eine hohe Ladungsdichte, wie beim Fluoridion, und weich steht für niedrige Ladungsdichte, wie beim Iodidion. Dieses Prinzip zeigt bei den Betrachtungen der Stabilitätskonstanten einige Schwächen und kann daher nicht pauschal angewendet werden. ^[10]

3.4 Bestimmung von Stabilitätskonstanten

Im Allgemeinen wird bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten die Konzentration eines Reaktionspartners gemessen. Dabei muss natürlich beachtet werden, dass das Gleichgewicht in der Lösung nicht gestört wird. Bei Fällungsreaktionen z. B. würde durch das Abtrennen des

Feststoffes sich wieder ein neues Gleichgewichts in der Lösung ausbilden. Deshalb wird oft auf Methoden zurückgegriffen, die auf physikalische Eigenschaften wie Farbigkeit aufbauen. Bis Mitte des letzten Jahrhunderts haben sich einige Methoden zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten bewährt. Die Methoden werden in zwei Gruppen eingeteilt. In der ersten Gruppe werden die Methoden gefasst, die direkt in der Lösung die Konzentration eines oder mehrerer Reaktanden bestimmen können, wie z. B. Ionenaustausch und potentiometrische Methoden. Die zweite Gruppe besteht aus Methoden, die die Änderungen der physikochemischen Eigenschaften, wie optische Dichte oder Leitfähigkeit, des Systems untersuchen. In Tabelle 3.1 sind die üblichen Methoden zusammengestellt. ^[69]

Tabelle 3.1: Übliche Methoden zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten. ^[69]

Methoden zur Bestimmung von Konzentrationen	Methoden zur Messung physikalischer und chemischer Eigenschaften
potentiometrisch	spektrometrisch
polarographisch	Leitfähigkeit
Löslichkeit	kryoskopisch
Verteilung	ebullioskopisch
Ionenaustausch	kalorimetrisch
kinetisch	
kolorimetrische Indikatoren	
biologisch	
radioaktive Indikatoren	

Viele dieser Methoden sind sehr spezielle Methoden, die nur für wenige Beispiele Anwendung finden. Etwa 80% der in der Literatur veröffentlichten Stabilitätskonstanten werden potentiometrisch (pH-Titrationen) bestimmt. Ansonsten werden vielfach spektrometrische Methoden und Messungen mit ionenselektiven Elektroden (eine potentiometrische Methode) durchgeführt. Da diese drei Methoden etwa 95% der verwendeten Methoden umfassen, werden sie kurz dargestellt. Für genauere Informationen zu den anderen Methoden wird auf die Literatur verwiesen. ^[69, 70]

Potentiometrie

Die Potentiometrie ist eine stromflusslose Messmethode, bei die elektromotorische Kraft (Potentialdifferenz) einer *galvanischen* Zelle gemessen wird. Dazu werden zwei Elektroden benötigt. Eine davon ist die Messelektrode, die Zweite ist die Bezugselektrode, die eine feste Potentialreferenz zur die Messelektrode darstellt. Diese stromflusslose Messung wurde früher mit Hilfe einer *Poggendorf*'sche Kompensationsschaltung durchgeführt. Dabei wird eine Gegenspannung variiert bis kein Stromfluss mehr zu messen ist. Diese Gegenspannung entspricht dem Messwert. Heutzutage werden Voltmeter mit einem hohen Eingangswiderstand (typischerweise 10^{12} Ohm) verwendet. ^[71]

Die Potentialdifferenz E kann mit Hilfe der *Nernstgleichung* 3.18 beschrieben werden. Dazu

muss das Potential E_0 der Bezugselektrode bekannt sein. Bei einer Wasserstoffelektrode ist unter Normalbedingungen das Potential definitionsgemäß 0 V.

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i [a_i]^{\nu_i} \quad (3.18)$$

mit z = Anzahl der übertragenen Elektronen, F = Faradaykonstante.

Aus dem Massenwirkungsgesetz 3.1 ergibt sich der direkte Zusammenhang zwischen der Potentialdifferenz und der Stabilitätskonstante (siehe Gleichung 3.19).

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln K_{td} \quad (3.19)$$

Für die Untersuchungen von Stabilitätskonstanten werden auch pH- oder ionenselektive Elektroden verwendet. Die Elektroden (Glas-, Kristallmembran oder Flüssigmembranelektroden) können spezifisch die Konzentration eines Analyten (Protonen oder entsprechende Ionen) messen.

Ein großer Vorteil der Methode ist die kurze Analysendauer. Schon nach wenigen Sekunden stellt sich die Potentialdifferenz ein. Außerdem können Spannungen sehr genau bestimmt werden, wodurch die Nachweisgrenzen der Methode relativ niedrig liegen.

3.4.1 Bestimmung mit gekoppelten Analysemethoden

Immer öfter kommt die Kopplung von zwei Methoden zum Einsatz. Dabei kann die erste Methode eine Trennung der unterschiedlichen Spezies erreichen und die zweite bestimmt diese quantitativ. Häufig werden für die Trennung chromatographische oder elektrophoretische Methoden verwendet. Als zweite Methode bieten sich elementspezifische Detektoren, wie ICP-AES/MS, oder molekülselektive, wie ESI-MS, an.

Die Methode von *Beauchemin et al.* bestimmt die Stabilitätskonstanten von Zn- bzw. $[\text{CdEDTA}]^{2-}$ mittels einer Kopplung von IC mit ICP-MS.^[32–34] Dabei werden mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie die Komplexe von den freien Metallionen getrennt und dann mit dem elementspezifischen Detektor quantifiziert. Zur Auswertung wird das Massenwirkungsgesetz umgeformt (siehe Gleichung 5.1) und die Messdaten doppellogarithmisch aufgetragen. Dabei wird als x-Achse die eingewogene Konzentration an EDTA aufgetragen und als y-Achse der Quotient aus Komplex- und Metallionenkonzentration. Aus dem y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden wird die Stabilitätskonstante bestimmt. Die Steigung gibt den Komplexfaktor n des Komplexes an. Ein Faktor von 1 entspricht einem 1:1-Komplex.

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{MeL}^{n-m}]}{[\text{Me}^{n+}] * [\text{L}^{m-}]} \Leftrightarrow K * [\text{L}^{m-}] = \frac{[\text{MeL}^{n-m}]}{[\text{Me}^{n+}]} \\ &\Leftrightarrow \log K + n \log [\text{L}^{m-}] = \log \frac{[\text{MeL}^{n-m}]}{[\text{Me}^{n+}]} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Eine weitere Möglichkeit zeigt *Deng et al.* auf. Es wird die Bindungsstärke von Zn(II) mit HSA (*human serum albumin* - menschliches Serum Albumin) bestimmt. Dazu werden unterschiedliche Zn-Konzentrationen mit HSA gemischt und gemessen. Da HSA nicht nur eine Koordinationsstelle besitzt, wird zur Auswertung die *Scatchard*-Methode verwendet. Mit dieser Methode können mehrere Koordinationsstellen identifiziert und ihre Stabilitätskonstante bestimmt werden.^[72,73]

3.4.2 Bestimmung mittels Konkurrenzreaktion

Die Bestimmung von Stabilitätskonstanten ist bei einigen Komplexen nicht trivial. EDTA bildet mit dreiwertigen Metallionen sehr stabile Komplexe ($\log K_{MeEDTA^{x-}} > 20$). Sollen nun alle Konzentrationen bestimmt werden, ist es schwierig die Konzentration an freiem Metall oder Liganden zu bestimmen, da diese aufgrund der hohen Stabilitätskonstante sofort umgesetzt werden. Die Konzentrationen sind außerdem so niedrig, dass sie unterhalb der Nachweisgrenzen der meisten analytischen Methoden liegen oder eine Spezies mit der Methode nicht bestimmt werden kann (z. B. EDTA mit ICP-AES). Um dieses Problem zu lösen, kann eine zweite (Konkurrenz)-Reaktion ins System eingebracht werden. Wenn von dieser Reaktion die Stabilitätskonstante bekannt ist, kann aus dem Verhältnis zu der im System bestimmten Stabilitätskonstante der Wert der Unbekannten errechnet werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass die Berücksichtigung von Ionenstärke und zum Teil des pH-Wertes vernachlässigt werden kann, da die Bedingungen für beide Stabilitätskonstanten gleich sind. Beim pH-Wert kommt es auf die verwendeten Liganden und Metalle, bzw. deren pH-abhängiges Verhalten, an.

Ein Beispiel für die Anwendung einer Konkurrenzreaktion zeigen *Colston* und *Robinson*, die die Stabilitätskonstante von Zinksulfat bestimmen wollen. Sie untersuchen zuerst das Zn-Xylenol Orange (XO)-System, von dem die Stabilitätskonstante bekannt ist. Als zweiter Ligand wird Sulfat hinzugegeben und die messbaren Konzentrationen mittels UV/Vis-Spektrometer bestimmt. In Gleichung 3.21 ist das Massenwirkungsgesetz für den bekannten Zn-XO Fall dargestellt.

$$K_{ZnXO} = \frac{[ZnXO] * [H]}{[Zn] * [HXO]} \quad (3.21)$$

Die Werte K_{ZnXO} und $[H]$ sind konstant, die Konzentrationen $[ZnXO]$ und $[HXO]$ können gemessen werden und damit kann die Konzentration $[Zn]$ berechnet werden. Für den neuen Fall (Zinksulfat) sind drei Größen unbekannt K_{ZnSO_4} , $[ZnSO_4]$ und $[SO_4]$ (siehe Gleichung 3.22).

$$K_{ZnSO_4} = \frac{[ZnSO_4]}{[Zn] * [SO_4]} \quad (3.22)$$

Die freie Zn-Konzentration wird mit Hilfe von Gleichung 3.21 berechnet und dann in Gleichung 3.23 und 3.24 eingesetzt werden. Der Index 0 gibt die Anfangskonzentration an.

$$[ZnSO_4] = [Zn]_0 - [Zn] - [ZnXO] \quad (3.23)$$

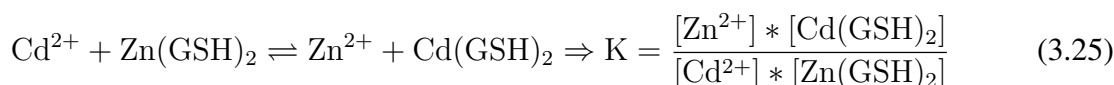
$$[SO_4] = [SO_4]_0 - [ZnSO_4] \quad (3.24)$$

Mit Hilfe der vier Gleichung können zwei der Unbekannten eliminiert und die Stabilitätskonstante berechnet werden.^[74] Nach diesem Prinzip funktionieren die meisten Bestimmungen mit Konkurrenzreaktionen und können auf alle analytischen Methoden angewendet werden, bei denen zwei der notwendigen Konzentrationen bestimmbar sind. Die beiden Stabilitätskonstanten müssen dabei in der gleichen Größenordnung liegen, da ansonsten zwei voneinander unabhängige Systeme entstehen.

Die oben beschriebene Berechnungsart haben *Nakashima et al.* auf Alkalimetallkomplexe mit Dodecaoxohexaphosphat (DOHP) und EDTA als Konkurrent angewendet. Sie haben die Komplexkonzentrationen mit UV/Vis-Spektroskopie gemessen. Dazu werden die molaren Extinktionskoeffizienten bestimmt. Die erhaltenen Stabilitätskonstanten zeigen keine Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration an DOHP, aber leichte Abhängigkeiten vom pH-Wert, wie es nach Kapitel 3.2 zu erwarten ist.^[75]

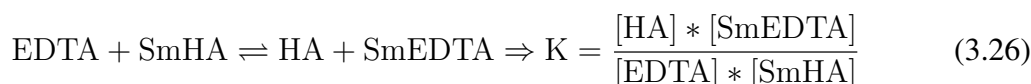
Kempen und *Broadbelt* haben die Stabilitätskonstanten von Kronenethern mit Alkalimetallen durch Konkurrenzreaktionen mit dem ESI-MS gemessen. Dabei haben sie entweder ein zweites Metall oder einen anderen Kronenether als Konkurrent verwendet. Mit der bekannten Stabilitätskonstante und einer Konzentrationskalibration können alle Konzentrationen im Gleichgewicht berechnet werden. Wird nun ein Konkurrent dazugegeben, ändert sich die Intensität des ursprünglichen Komplexes. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes berechnen sie die unbekannte Größe. Wichtig bei dieser Art der Berechnung ist die Verwendung von äquimolaren Lösungen und die Untersuchung von Komplexen mit einer 1:1 Stöchiometrie.^[76]

Weitere Beispiele sind die Arbeiten von *Li et al.*^[77] und *Sonke et al.*^[78], die beide mit der Kopplung aus Kapillarelektrophorese (CE) und ICP-MS arbeiten. *Li* untersucht die Bindung von Zink- und Cadmiumionen mit Glutathion (GSH). Die beiden Metalle treten dabei als Konkurrenten um den Liganden auf, als Resultat wird die Stabilitätskonstante K für die Reaktion 3.25 bestimmt.



Mit Hilfe der elektrophoretischen Trennung werden die freien Ionen von den Komplexen getrennt und dann elementar mit dem ICP-MS detektiert. Somit können alle Konzentrationen, die im Gleichgewicht vorliegen, bestimmt werden. Durch die Auftragung des Zählers in Abhängigkeit von Nenner wird eine Gerade erhalten, deren Steigung der Stabilitätskonstante entspricht.

Sonkes Ansatz ist sehr ähnlich, allerdings werden hierbei zwei verschiedene Liganden zu einem Metallion gegeben. Bei dem Metall handelt es sich um Samarium und bei den Liganden um EDTA und Huminsäure (HA). Dementsprechend verändert sich Gleichung 3.25 zu 3.26.



Da die freien EDTA- und HA-Konzentration mit dem experimentellen Aufbau nicht bestimmt werden können, werden diese aus den pK_S -Werten berechnet. Um die Stabilitätskonstante für den SmHA-Komplex zu erhalten, wird die bekannte Stabilitätskonstante des SmEDTA-Komplexes einberechnet.

Wu *et al.* haben die Stabilitätskonstanten von Europium(III)-Ionen mit Aminocarbonsäuren untersucht. Dazu wird eine Konkurrenzreaktion mit EDTA in das System eingebracht. Die Konzentrationsmessung der Komplexe erfolgt mit Laseranregungsspektroskopie. Für die Auswertung der Daten wird das Massenwirkungsgesetz der Konkurrenzreaktion aufgestellt und durch Einsetzen der Anfangskonzentrationen und Umformung folgende Gleichung 3.27 erhalten.

$$I_{\text{Eu(dtpa)}^2} = \frac{k_1}{2 - 2K_{\text{rel}}} * \left(B - \sqrt{B^2 - 4 * [\text{Eu}^{3+}]_i * [\text{dtpa}]_i * (1 - K_{\text{rel}})} \right) \quad (3.27)$$

mit I = Intensität, $B = [\text{Eu}^{3+}]_i + [\text{dtpa}]_i + K_{\text{rel}} * ([\text{edta}]_i - [\text{Eu}^{3+}]_i)$, Index i steht für initial concentration, also die Anfangskonzentration, mit den eckigen Klammern wird die Konzentration der jeweiligen Spezies angegeben, k_1 = Korrelationsfaktor zwischen Konzentration und Intensität des Komplexes

Mit Gleichung 3.27 kann aus den Signalintensitäten des Komplexes bei variierenden Ligandengehalten die Stabilitätskonstante berechnet werden. ^[79] In Kapitel 5.2.5 werden die erfolgversprechenden Methoden genauer vorgestellt.

3.4.3 Berechnung von Stabilitätskonstanten

Neben den experimentiellen Methoden können Stabilitätskonstanten berechnet werden, falls die Daten nicht experimentiell zugänglich sind. Für die Berechnung können verschiedene thermodynamische Größen, wie im Folgendem gezeigt, genutzt werden.

Berechnung mittels Freier Standardreaktionsenthalpie

Ist die Freie Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 bekannt, kann mit Hilfe von Gleichung 3.28 die Stabilitätskonstante K_{td} berechnet werden.

$$\ln K_{td} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{1}{R} \sum \nu_i \frac{\Delta G_{B,i}^0}{T} \quad (3.28)$$

Die Freie Standardreaktionsenthalpie lässt sich aus den Freien Standardbildungsenthalpien ΔG_B^0 der einzelnen Ausgangsstoffe zu den Endprodukten berechnen. ^[62]

Berechnung mittels exakter Integration der van't Hoff'schen Gleichung

Bei der Integration der van't Hoff'schen Gleichung muss die Temperaturabhängigkeit beachtet werden. Dazu wird der Kirchhoff'sche Satz angewendet. Somit ergibt sich nach der Integration Gleichung 3.29.

$$\ln K_{td} = -\frac{\Delta H_{T=0}^0}{RT} + \frac{\Delta C_p^0(t, r)}{R} \ln T + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p^0(v) dT + I \quad (3.29)$$

Für diese Berechnungen muss die Standardreaktionsenthalpie $\Delta H_{T=0}^0$ und die Wärmekapazität $\Delta C_p^0(t, r)$, die auf Translation und Rotation zurückzuführen ist, sowie die temperaturabhängige Wärmekapazität $\Delta C_p^0(v)$, die auf Vibration aufbaut, bekannt sein. Die Integrationskonstante I muss für eine Temperatur gemessen werden und kann dann für alle weiteren Temperaturen verwendet werden. ^[62]

Berechnung mittels *Gibbs-Helmholtz'sche* Gleichung

Es wird die *Gibbs-Helmholtz'sche* Gleichung für Standardbedingungen verwendet (siehe Gleichung 3.30).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.30)$$

Die Freie Reaktionsenthalpie wird in zwei Teile (einen chemischen und einen thermischen Anteil) aufgeteilt. In Verbindung mit Gleichung 3.28 ergibt sich daraus Gleichung 3.31.

$$R \ln K_{td} = -\frac{\Delta H_0^0}{T} - \frac{\Delta(G_T^0 - H_0^0)}{T} = -\frac{\sum \nu_i h_{0,i}^0}{T} - \sum \nu_i \frac{(g_T^0 - h_0^0)_i}{T} \quad (3.31)$$

In neueren Tabellenwerken sind die Werte für die Standardenthalpie $h_{0,i}$ und die sogenannte Freie-Enthalpie-Funktionen $\frac{g_T^0 - h_0^0}{T}$ aufgeführt. ^[62]

4 Methoden

In der Vergangenheit hat sich für die Trennung und Bestimmung von Metall-Carbonsäurespezies die Online-Kopplung zwischen Ionenchromatographie und induktiv-gekoppelten Plasma mit Atomemissionsspektrometer (IC-ICP-AES) bewährt.^[80–82] In Abbildung 4.1 ist die Kopplung schematisch dargestellt.

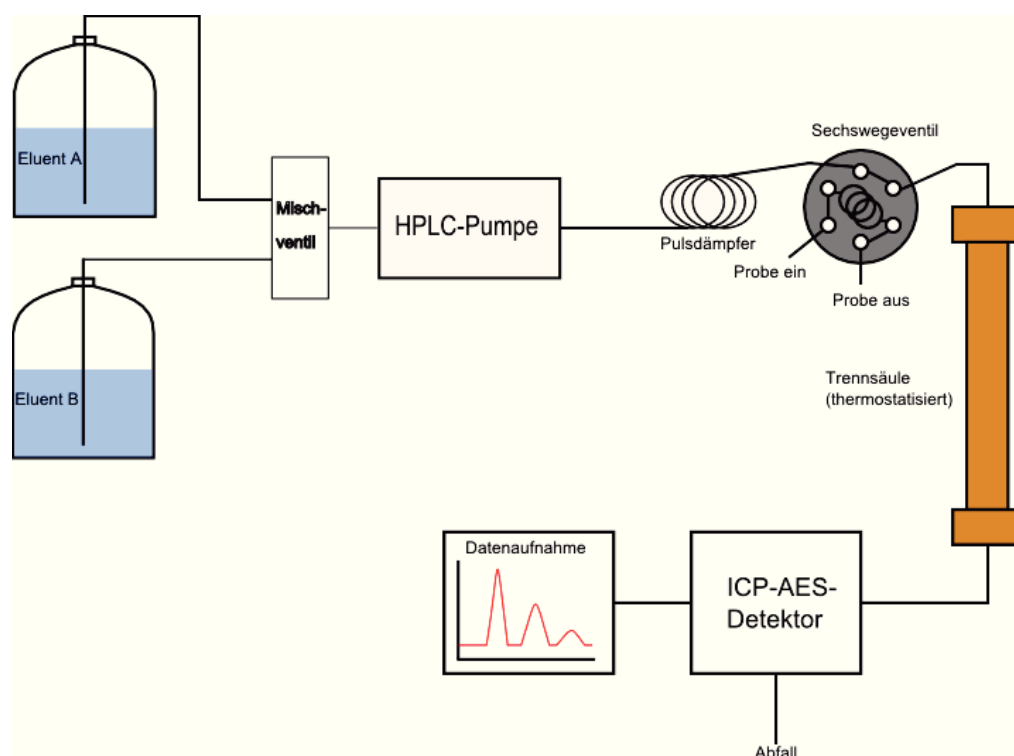


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Elementspeziesanalytik von Metallligandkomplexen.

4.1 Chromatographie

Das Prinzip der Chromatographie besteht darin, dass zwei Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften angeboten werden und die zu trennenden Substanzen eine höhere Affinität zu einer der beiden Phasen haben. Eine der Phasen ist immobilisiert (stationäre Phase), während die zweite Phase, die über bzw. durch die stationäre Phase geleitet wird, die mobile Phase ist. Meistens wird ein Feststoff oder eine Flüssigkeit als stationäre Phase verwendet, als mobile Phase kommen Flüssigkeiten, Gase und überkritische Fluide zum Einsatz.^[83–85] In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht über die Einteilung der unterschiedlichen Chromatographiearten dargestellt. Die Chromatographie findet in der Chemie und vor allem in der Analytik weite Anwendungsgebiete. So werden viele Naturstoff- und Medizinproben chromatographisch getrennt. Die

Tabelle 4.1: Einteilung der Chromatographiearten.

mobile Phase	stationäre Phase	Verfahren
flüssig	fest	LSC (liquid-solid chromatography)
flüssig	flüssig	LLC (liquid-liquid chromatography)
gasförmig	fest	GSC (gas-solid chromatography)
gasförmig	flüssig	GLC (gas-liquid chromatography)

präparative Chromatographie wird zur Trennung der Produkte von Nebenprodukten oder nicht umgesetzten Edukten eingesetzt.

Der Beginn dieser Trennungsmethode kann auf den Anfang des letzten Jahrhunderts datiert werden. 1903 füllte der russische Botaniker *Tswett* eine Glassäule mit feinem Calciumcarbonat und gab darauf Pflanzensäfte. Er erreichte dadurch eine Trennung verschiedener Blattfarbstoffe, wie Chlorophyll und Xanthophyll. Die unterschiedlichen Substanzen konnte er anhand ihrer Farbe erkennen und so kam er auf den Namen Chromatographie, nach den griechischen Wörtern *chroma* für Farbe und *graphein* für Schreiben.^[86]

Allerdings brauchte es noch einige Zeit bis die Chromatographie in ihrer ganzen Bandbreite genutzt wurde. Die Wissenschaftler *Martin* und *Synge*, die Verteilungschromatographie an wässrigen Kieselgel zur Auftrennung lipophiler Stoffe einsetzten, wurden für ihre theoretischen und praktischen Arbeit auf diesem Gebiet 1952 mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet. Schon rund zehn Jahre zuvor hatten *Martin* und *Synge* die Möglichkeit, eine gasförmige mobile Phase zu verwenden, vorausgesagt. In den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden dann die ersten Gaschromatographen vor allem für die petrochemische Industrie entwickelt. Seit diesem Zeitpunkt wurde die Gaschromatographie (GC) mittels theoretischer Berechnungen und dem Einsatz von Kapillarsäulen immer genauer und effizienter und wird deshalb heute noch als eine der wichtigsten Standardmethoden in der Analytik verwendet.^[86]

Die Chromatographie an festen Phasen wurde in den 60er Jahren dahin gehend verbessert, dass das verwendete Kieselgel unpolare Gruppen nach außen trägt. Besonders die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC; *high performance liquid chromatography*) konnte mit deren Hilfe weite Einsatzmöglichkeiten eröffnen. Bei der HPLC wird der Eluent mit Druck durch die Säule befördert, weshalb die Technik auch Hochdruckflüssigchromatographie genannt wird.

Eine weitere wichtige Methode ist die Ionenaustauschchromatographie (IEC), bei der Anionen oder Kationen auf einer Säule getrennt werden und der Eluent aus einer Lösung aus konkurrierenden Ionen besteht. Je nach Art der Ionen besitzt die stationäre Phase positiv oder negativ geladene Endgruppen. Diese Möglichkeit der Trennung wurde schon 1938 von *Taylor* und *Urey* beschrieben. Erste große Anwendung war während des Zweiten Weltkrieges die Isolierung von Seltenerdmetallen und Transuranen. Weitere wichtige Grundlagen legten *Small*, *Stevens* und *Baumann*, die 1975 das Prinzip einer Suppressor-Säule beschrieben.^[87] Diese

verringert die Eigenleitfähigkeit des Eluenten und somit werden die Nachweisgrenzen für die Analyten verbessert bei Verwendung eines Leitfähigkeitsdetektors. Die Ionenaustauschchromatographieranlagen werden meistens mit einer Hochdruckpumpe betrieben und sind somit eine Unterart der HPLC-Anwendungen.

Es gibt noch weitere chromatographische Methoden:

- Größenausschlusschromatographie
- Affinitätschromatographie
- Ionenpaarchromatographie
- Komplexierungschromatographie
- überkritische Fluidchromatographie

Diese Arten der Chromatographie werden seltener eingesetzt oder sind nur für spezielle Anwendungen sinnvoll. Des Weiteren gibt es die Elektrophorese, bei der durch Anlegen eines elektrischen Feldes Analyten getrennt werden. Oft wird diese Methode zu den chromatographischen gezählt, obwohl der Trennmechanismus ein anderer ist.

4.1.1 Wichtige Parameter zum chromatographischen Prozess

Wird eine Substanz in ein chromatographisches System eingebracht, kommt es auf der Säule zu einer Gleichgewichtsverteilung zwischen der Substanz auf der stationären und der mobilen Phase. Dieses Gleichgewicht kann mit Gleichung 4.1 beschrieben werden.

$$A_M \rightleftharpoons A_S \quad (4.1)$$

mit A_M = Analyt in der mobilen Phase und A_S = Analyt in der stationären Phase.

Gleichgewichte zwischen zwei unmischbaren Phasen lassen sich durch eine Gleichgewichtskonstante K (in der Chromatographie Verteilungskoeffizient K_C genannt) beschreiben.

$$K_C = \frac{c_S}{c_M} \quad (4.2)$$

mit c_S = Konzentration der Substanz A in der stationären Phase und c_M = Konzentration der Substanz A in der mobilen Phase.

Durch die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der einzelnen Analyten kommt es zu verschiedenen langen Verweilzeiten auf der Säule (Retention) und somit zur Trennung der Analyten. Das Detektorsignal, gegen die Zeit aufgetragen, ergibt ein Chromatogramm. Aus diesem Chromatogramm lässt sich eine qualitative und quantitative Information entnehmen. Die Retentionszeit t_R gibt an, wie lange ein Analyt von der stationären Phase retardiert wird. Da die Retentionszeit von äußeren Einflüssen, wie der Temperatur, dem Druck und apparativen Eigenschaften, wie der Säule oder der Eluentzusammensetzung, abhängig ist, werden Referenzmaterialien zur Bestimmung benötigt. Unter den Eigenschaften der Säule werden folgende Parameter gefasst:

- Länge der Säule
- Material der stationären Phase in der Säule
- Anzahl der funktionellen Gruppen auf dem Substrat
- geometrische Beschaffenheit der Partikel
- Packungsqualität der Säule

Die Retentionszeit enthält die qualitative Information und aus der Signalthöhe bzw. der Signalfläche kann die quantitative Information gewonnen werden. Sowohl die Signalthöhe als auch die Signalfläche sind proportional zu der Analytkonzentration. Dabei ist die Auswertung der Signalfläche meist die bessere Alternative, da bei längeren Retentionszeiten die Signale breiter werden und damit die quantitative Höheninformation verfälscht wird, während die Signalfläche gleich bleibt. In Abbildung 4.2 ist ein typisches Chromatogramm dargestellt.

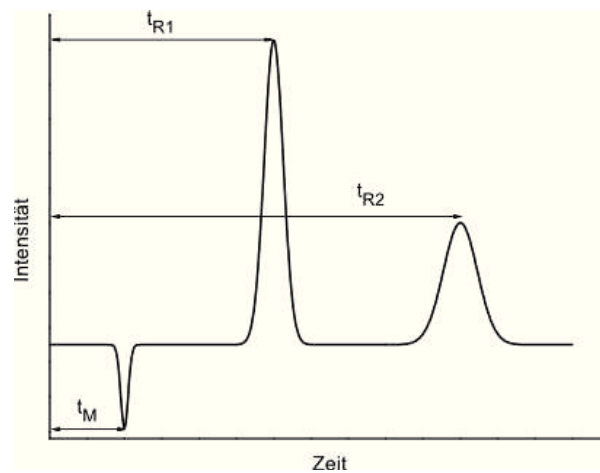


Abbildung 4.2: Typisches Chromatogramm mit ideal gaußförmigen Signalen.

Wie die Analyten braucht der Eluent, der keine Interaktion mit der Säule zeigt, eine bestimmte Zeit, um zum Detektor zu gelangen. Diese Zeit wird als Durchflusszeit t_M bezeichnet. Um die reduzierte Retentionszeit t'_R bzw. Nettoretentionszeit zu erhalten, wird die Durchflusszeit von der Retentionszeit subtrahiert (Gleichung 4.3):

$$t'_R = t_R - t_M \quad (4.3)$$

Um die apparativen Eigenheiten zum besseren Vergleich zu umgehen, wird oft der Retentionsfaktor k verwendet. Dabei handelt es sich um eine dimensionslose Größe, die die Retentionszeit mit der Durchflusszeit ins Verhältnis setzt, siehe Gleichung 4.4. Am besten sollte sie zwischen eins und fünf liegen. Bei niedrigeren Werten kann es sein, dass die Analyten nicht ausreichend von der Durchflusszeit getrennt sind und bei Werten über 20 dauern die Analysen zu lange.

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_{M_{\text{Säule}}}} \quad (4.4)$$

Zur Bestimmung der Trennleistung zweier Analyten wird der Trennungsfaktor α eingeführt. Dieser ist eine dimensionslose Größe, siehe Gleichung 4.5, und kann keine Werte unter eins

annehmen, da R_2 immer der später eluierende Analyt ist. Wenn α den Wert eins annimmt, eluieren beide Analyten zur gleichen Zeit. Daher werden Werte größer 1,5 angestrebt.

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k_2}{k_1} \quad (4.5)$$

In der Chromatographie wird das System der theoretischen Böden angewendet, um die Güte einer Säule zu beurteilen. Gedanklich werden die Säulen in einzelne Böden aufgeteilt, auf denen sich jeweils einmal das Gleichgewicht des Analyten zwischen mobiler und stationärer Säule einstellen kann. Je kleiner die Bodenhöhe, desto mehr Böden enthält eine Säule und desto effektiver wird die Trennung.

4.1.2 Signalverbreiterung und theoretische Bodenhöhe

Es gibt drei Hauptgründe für die Verbreiterung der gaußförmigen Signale in der Chromatographie, diese sind die *Eddy*-Diffusion A, die Longitudinaldiffusion B und der Massentransfer-Effekt C. Zusammengefasst werden ihre Einflüsse in der empirischen *van Deemter*-Gleichung. Mit Hilfe der *van Deemter*-Gleichung 4.6 kann die optimale Flussrate u des Eluenten bestimmt werden, um möglichst niedrige Bodenhöhen zu erhalten.

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (4.6)$$

Wie in Abbildung 4.3 dargestellt, werden die niedrigsten theoretischen Bodenhöhen bei sehr niedrigen Flussraten des Eluenten bzw. Trägergases erreicht. Neben den Faktoren in der *van Deemter*-Gleichung, spielt es auch eine Rolle wie schnell die Probe aufgegeben wird. Wird die Probe sehr langsam aufgegeben, kommt es schon vor der chromatographischen Trennung zu Signalverbreiterungen. Dies kann durch eine schnelle, reproduzierbare Injektion, z.B. durch einen Autosampler, vermieden werden.

Eddy-Diffusion

Die *Eddy*-Diffusion tritt nur bei gepackten Säulen auf und hat somit keinen Einfluss bei der Kapillargaschromatographie. Diese Art der Diffusion entsteht dadurch, dass nicht alle Teilchen die gleiche Wegstrecke zurücklegen. Durch den längeren bzw. kürzeren Weg mancher Teilchen in der Säule kommt es zu einer relativ gleichmäßigen Verteilung um einen Mittelwert. In der *van Deemter*-Gleichung wird die *Eddy*-Diffusion mit dem Term A wiedergegeben, siehe Gleichung 4.7.

$$A = 2\lambda d_p \quad (4.7)$$

mit λ = Konstante, die die statistischen Unregelmäßigkeiten berücksichtigt, d_p = Teilchendurchmesser.

Sind in der Säule sehr kleine Partikel gepackt, nimmt der Beitrag der *Eddy*-Diffusion ab. Außerdem spielt die Qualität der Packung eine Rolle.

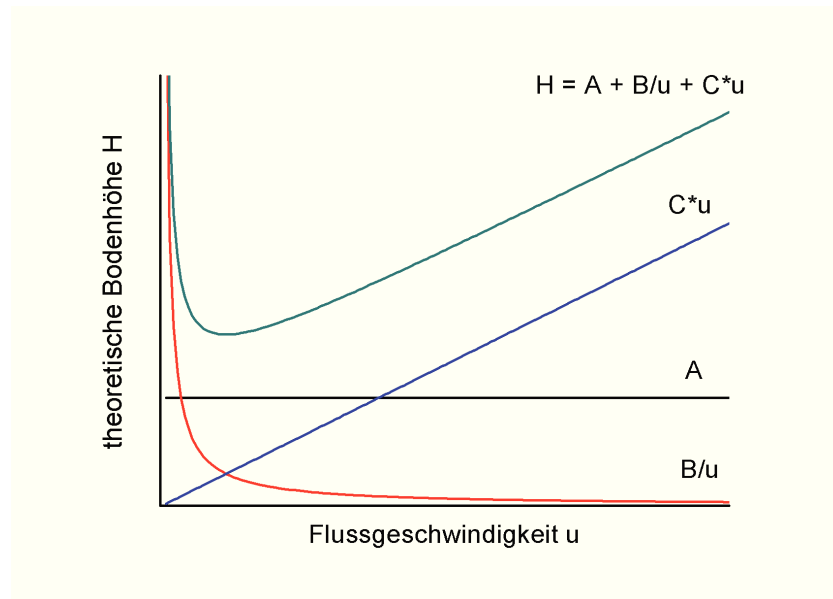


Abbildung 4.3: Auftragung der *van-Deemter*-Gleichung zur Bestimmung der niedrigsten Bodenhöhe. Die Einflüsse der Terme sind einzeln und als Summe aufgetragen.

Longitudinaldiffusion

Die Longitudinaldiffusion, wiedergegeben durch den Term B , beruht auf der zufälligen Molekularbewegung der Teilchen. Während sich die mobile Phase in eine Richtung bewegt, können sich die Analyten in alle Richtungen bewegen, auch entgegen der Flussrichtung des Eluenten oder des Trägergases. Somit kommt es zur Verbreiterung des Signals. In Flüssigkeiten ist die Auswirkung nicht so stark, da die Diffusionskoeffizienten bei Flüssigkeiten wesentlich niedriger liegen als bei Gasen.

$$B = 2\lambda D_M \quad (4.8)$$

mit λ = Konstante, die berücksichtigt, dass die Diffusion über labyrinthartige Umwege erfolgt („Labyrinthfaktor“), D_M = Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase.

Je größer die Flussraten der mobilen Phase, desto geringer fällt die Signalverbreiterung aus.

Massentransfer-Effekt

Die Gleichgewichte zwischen mobiler und stationärer Phase stellen sich nur langsam ein. Bei hohen Flussraten kommt es zu immer weniger Gleichgewichtseinstellungen und die Zahl der theoretischen Böden wird kleiner. Der Massentransferkoeffizient C setzt sich aus den Massentransferkoeffizienten der mobilen und der stationären Phase zusammen, siehe Gleichung 4.9.

$$C = C_S + C_M \quad (4.9)$$

Die Verbreiterung der Signale durch den Massentransfereffekt steigt proportional mit der Flussrate an.

Mit Hilfe der *van Deemter*-Gleichung können die besten Flussraten des Eluenten bzw. des Trägergases erhalten werden. Dabei wird oft eine etwas höhere Flussrate eingestellt, um die Analysen zu beschleunigen.

Signalverbreiterung außerhalb der Säule

Das Durchflussvolumen (Volumen der Apparatur außerhalb der Säule) spielt bei Flüssigchromatographie eine Rolle. In den Kapillaren bildet sich ein laminares Geschwindigkeitsprofil aus, bei dem die Teilchen in der Mitte schneller fließen als die am Rand. Dies führt zu einer Bandenverbreiterung, die durch möglichst kurze Verbindungen minimiert wird. Der Beitrag zur Veränderung der Bodenhöhe wird in Gleichung 4.10 ausgedrückt.

$$H_{\text{ex}} = \frac{\pi r^2 u}{24 D_M} \quad (4.10)$$

mit H_{ex} = Beitrag zur Bodenhöhe durch Verbreiterungen außerhalb der Säule, r = Radius der Kapillaren, u = Lineargeschwindigkeit, D_M = Diffusionskoeffizient des Analyten in der mobilen Phase.

Der Durchmesser bzw. der Radius der Kapillaren ist entscheidend, da dieser quadratisch auf die Signalverbreiterung einwirkt.

4.2 Ionenchromatographie

Eine Untergruppe der Flüssigkeitschromatographie ist die Ionenchromatographie, die sich mit der Trennung von ionischen Verbindungen befasst. Bei der Flüssigkeitschromatographie wird eine physikalisch chemische Trennung der Analyten durch deren Verteilung zwischen zwei verschiedenen Phasen (fest und flüssig) erreicht. In der Ionenchromatographie kann auf drei verschiedene Arten von Trennmechanismen zurückgegriffen werden. Es gibt die Ionenpaarbildungs-, die Ionenausschluss- und die Ionenaustauschchromatographie. Neben diesen drei Haupttrennmechanismen treten während einer chromatographischen Trennung noch weitere Effekte, wie Adsorption, Affinität, Größenausschluss oder Verteilung, auf. Deren Einfluss ist allerdings wesentlich kleiner als die drei zuvor genannten Mechanismen und werden daher nicht weiter behandelt. [88,89]

Ionenpaarbildungschromatographie

Die Ionenpaarbildungschromatographie (IPC) kann für die Trennung von Anionen und Kationen eingesetzt werden. Es werden Tenside auf dem Säulenmaterial fixiert, die sich mit ihren hydrophoben Rest an das ebenfalls hydrophobe Säulenmaterial über *van der Waals*-Kräfte anlagern. Der geladene Analyt reagiert mit dem geladenen Rest des Tensids und wird dadurch retardiert. Als Tenside werden z.B. Tetraalkylammoniumsalze und n-Alkylsulfonsäuren eingesetzt. In Abbildung 4.4 ist der schematische Ablauf einer chromatographischen Trennung nach

dem Mechanismus der Ionenpaarbildung dargestellt, dabei wird angenommen, dass zuerst die Anlagerung des Tensids an das Säulenmaterial stattgefunden hat.

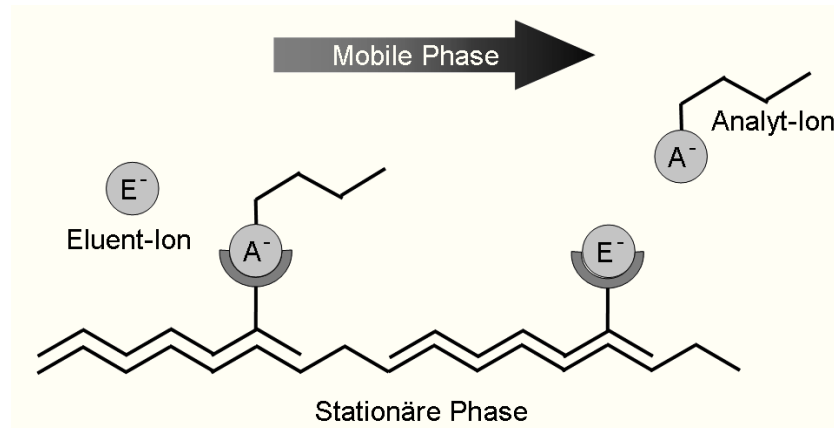


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Retentionsprozesses bei der IPC.

Ionenausschlusschromatographie

Die Ionenausschlusschromatographie (IEC) wird zur Trennung von schwachen organischen Säuren und Basen verwendet. Das Säulenmaterial besteht aus einem vollständig sulfonierten Kationenaustauscher. Dabei sind die Ladungen der Sulfonsäuregruppen durch Protonen ausgeglichen. Durch die hohe negative Ladung an der Oberfläche des Kationenaustauschers bildet sich eine negativ geladene Grenzschicht aus, wodurch Anionen nicht näher an die Oberfläche diffundieren können. Hat der Eluent einen stark sauren pH-Wert, liegen die meisten organischen Säuren undissoziiert vor und können die Grenzschicht passieren. Sie können mit dem Material wechselwirken und werden retardiert. Die unterschiedlichen Retentionszeiten werden über die pK_s -Werte der Säuren bestimmt. In Abbildung 4.5 ist der schematische Ablauf einer chromatographischen Trennung nach dem Mechanismus des Ionenausschlusses gezeigt.

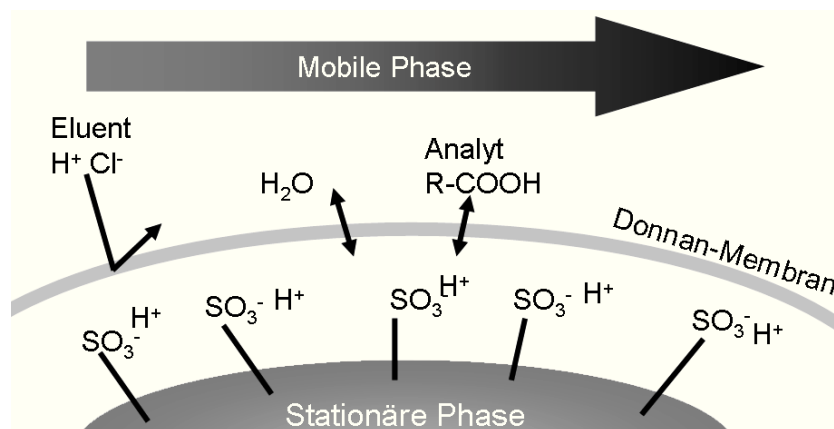


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Retentionsprozesses bei der IEC.

Ionenaustauschchromatographie

Die Ionenaustauschchromatographie (meist nur mit IC abgekürzt) ist die am weitesten verbreite ionenchromatographische Methode. Sie beruht von den ionenelektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Analytionen und den geladenen funktionellen Gruppen des Austauschermaterials. Für Kationenaustauscher kommen Sulfonsäure-, Phosphonsäure- oder Carbonsäurereste als funktionelle Gruppe zum Einsatz. Bei Anionenaustauschern werden Ammoniumsalze verwendet. In Abbildung 4.6 ist der schematische Ablauf einer chromatographischen Trennung nach dem Mechanismus des Ionenaustausches gezeigt.

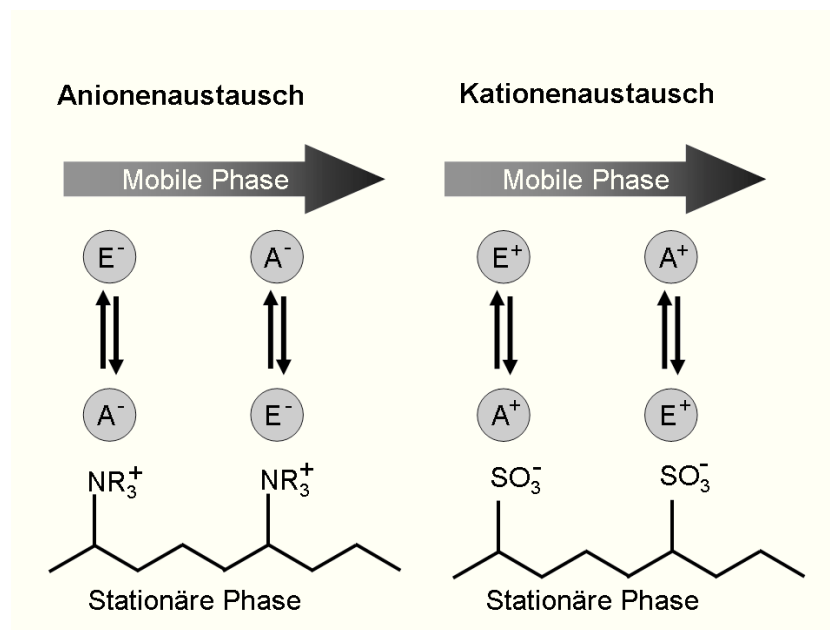


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Retentionsprozesses bei der IC.

Die Retentionszeit des Analyten kommt durch seine Affinität zu der stationären Phase zu stande. Dabei tritt das Analytion in Konkurrenz zu den Elutionen. Im Folgenden ist ein Beispiel für einen Kationenaustausch 4.11 und ein Beispiel für den Anionenaustausch 4.12 gezeigt.



Zu Beginn sind alle Plätze mit Elutionen besetzt. Wird dann die Probe aufgegeben, können sich die Analytionen anlagern. Dabei hängt die Affinität der Ionen von ihrer Ladung bzw. ihrer Ladungsdichte ab. Neben der Härte der Ionen muss auch deren Hydrathülle beachtet werden. Einfach geladene Ionen eluieren vor zweifach und die wiederum vor dreifach geladenen Ionen. Die Ionenstärke des Eluenten wird oft an die Analyten angepasst. So wird für zweiwertige Ionen häufig ein zweiwertiger Eluent verwendet. Bei Anionenaustauschern kommen Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Gemische, bei Kationenaustauschern verdünnte Salz- oder Salpetersäuren zum Einsatz. Während der Doktorarbeit wurde ausschließlich mit

der Methode der Ionenaustauschchromatographie gearbeitet, weshalb nur diese Methode genauer erläutert wird.

Detektoren

Für die IC gibt es mehrere Arten von online Detektoren, die entweder auf selektiven Eigenschaften, wie der Absorptionsfähigkeit der Analyten, oder auf unselektiven Eigenschaften, wie dem Brechungsindex der eluierenden Lösung, beruhen. Die Detektoren können nach ihrer Funktionsweise in verschiedene Kategorien eingeteilt werden. Dabei werden Anforderungen in Bezug auf Nachweisstärke, Selektivität und Minimierung der Signalverbreiterung durch geringe Durchflussvolumina gestellt.

Elektrochemische Detektoren

Zu den elektrochemischen Detektoren gehört der Leitfähigkeitsdetektor, der kontinuierlich die Leitfähigkeit κ des Eluenten nach der Säule misst. Dazu wird der Widerstand der Lösung zwischen zwei Elektroden gemessen. Die Leitfähigkeit ist der reziproke Wert des Widerstandes R ($\kappa = \frac{1}{R}$). Die Anwesenheit eines Analyten ändert die Leitfähigkeit der Lösung. Ein Problem bei dieser Art der Detektion ist die hohe Grundleitfähigkeit des Eluenten. Um dies zu minimieren, werden Säulen mit niedriger Kapazität hergestellt oder der Eluent wird suppressiert. Ein Suppressor tauscht die stark leitenden Ionen des Eluenten durch weniger stark leitende Ionen aus, außerdem kann durch die richtige Wahl an Regenerant sogar die Eigenleitfähigkeit der Analyten verstärkt werden.

Dafür gibt es Säulensuppressoren, bei denen eine beladene Säule als Ionenaustauscher funktioniert, und Membransuppressoren. Ein Nachteil der Säulensuppressoren ist, dass sie kontinuierlich regeneriert werden müssen, weshalb meistens eine Dreisäulenanordnung verwendet wird. So kann eine Säule den Eluenten suppressieren, während die zweite Säule regeneriert wird und die dritte Säule gespült wird. Membransuppressoren werden kontinuierlich mit dem Regeneranten gespült, der über semipermeable Membranen mit dem Eluenten in Kontakt steht.

Weitere elektrochemische Detektoren sind voltametrische, coulometrische und amperometrische Detektoren. In diesen Fällen müssen die Analyten redoxaktiv sein. Bei entsprechenden Analyten, wie organische Moleküle mit funktionellen Gruppen, zeigt vor allem die amperometrische Detektion sehr gute Nachweisgrenzen.

Spektroskopische Detektoren

Die UV-Vis-Detektion spielt in der IC eine untergeordnete Rolle, da nur wenige Anionen oder Kationen in diesem Wellenlängenbereich absorbieren. Ausnahmen bilden Nitrat, Bromid und Iodid, die im UV-Bereich absorbieren. Es kann allerdings invers gemessen werden. Dabei liegt ein absorbierender Eluent vor und die nicht absorbierenden Analyten senken die Intensität. Eine weitere Möglichkeit ist die Nachsäulenderivatisierung mit Tiron oder PAR (4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol).

Die Fluoreszenzdetektion ist sehr empfindlich, aber in der IC nur für Spezialfälle, wie Ce^{3+} , anwendbar. Auch hierbei gibt es Möglichkeiten zur Nachsäulenderivatisierung, allerdings sind die Systeme oft störanfällig und daher nicht gut geeignet.

Die Differenzialrefraktometrie ist ein unspezifischer, aber universell einsetzbarer Detektor. Das System ist sehr anfällig gegenüber Temperaturschwankungen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer Kopplung mit einer zumeist spektroskopischen Methode. Dabei werden häufig sehr nachweisstarke Methoden wie die Massenspektrometrie (MS) gewählt. So gibt es die Kopplung IC-ICP-AES bzw. -ICP-MS (induktiv gekoppeltes Plasma mit Atomemissionsspektrometer). Da in dieser Arbeit die Kopplung IC-ICP-AES benutzt wird, ist in Kapitel 4.5.1 das ICP-AES genauer erklärt.

Aus der HPLC sind noch andere Kopplungen, wie mit der IR-Spektroskopie (LC-FTIR), der Kernresonanzspektroskopie (LC-NMR) und der LC-MS bekannt.

Stationäre Phasen in der Ionenchromatographie

Während in der HPLC häufig Kieselgele als Austauschmaterialgrundgerüst gewählt werden, werden diese in der IC selten verwendet, da sie nur im pH-Bereich von 2 bis 8 eingesetzt werden können. Im Allgemeinen wird auf pH-stabilere Polymerharze zurückgegriffen. Die größte Bedeutung haben Styrol-Divinylbenzol- und Ethylvinylbenzol-Divinylbenzol-Copolymere sowie Polymethacrylat- und Polyvinyl-Harze.^[89] Bei den chromatographischen Messungen für diese Arbeit werden Säulen auf der Basis von PS-DVB (Polystyrol-Divinylbenzol) verwendet und daher wird nur näher auf dieses Material eingegangen.

Austauschermaterial PS-DVB

PS-DVB ist ein sehr weit verbreitetes Material für Trennsäulen. Es ist in einem pH-Bereich von 0 bis 14 stabil und kann damit auch für extreme pH-Werte verwendet werden. Divinylbenzol wird als Quervernetzer zum Styrol hinzugefügt. Dadurch werden die Polystyrolketten zu einer zweidimensionalen Struktur vernetzt, dies gibt dem Harz eine höhere mechanische Stabilität. In Abbildung 4.7 ist ein schematischer Ausschnitt aus einem PS-DVB-Copolymer dargestellt.

Die Herstellung der Materialien erfolgt über eine Suspensionspolymerisation. Durch Steuerung der Reaktionsbedingungen können Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugt werden. Die Partikelgröße liegt meistens zwischen 3 und 10 μm . Da PS-DVB völ-

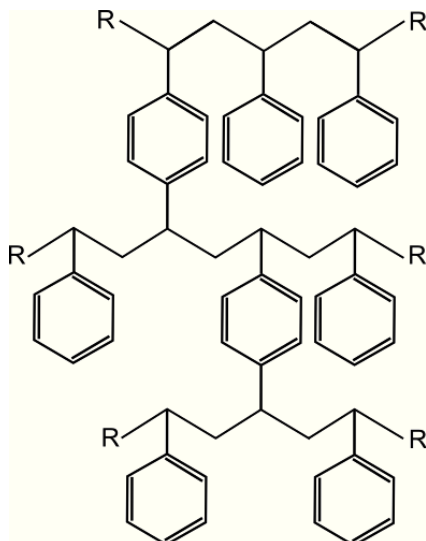


Abbildung 4.7: Aufbau des PS-DVB-Materials.

lig unpolar ist, muss es funktionalisiert werden, um für die IC genutzt werden zu können. Die Funktionalisierung kann auf zwei Arten durchgeführt werden. Erstens wird die Oberfläche direkt funktionalisiert und zweitens werden kleinere oberflächenfunktionalisierte Partikel (Latexpartikel) an die Oberfläche gebunden. Diese zweite Variante wird pelliculare Austausch genannt, siehe Abbildung 4.8. Die pellicularen Materialien haben den Vorteil, dass die funktionellen Gruppen weiter vom Grundmaterial entfernt sind und so die Diffusionswege für die Analyten geringer werden, wodurch die chromatographische Effizienz gesteigert wird. Allerdings ist die chemische Stabilität dieser Austauschermaterialien deutlich geringer als die der oberflächenfunktionalisierten Materialien.

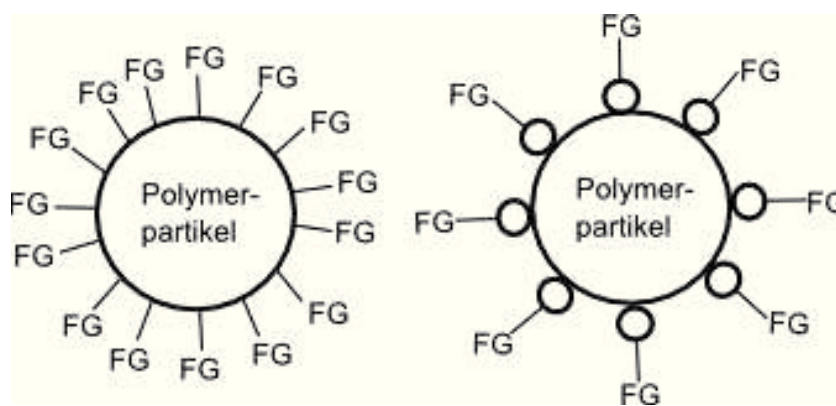


Abbildung 4.8: Aufbau eines oberflächenfunktionalisierten Partikels (links) und eines pellicularen Partikels (rechts). FG steht für funktionelle Gruppe.

Bei Anionen- und Kationenaustauschern gibt es verschiedene funktionelle Gruppen, die teilweise über Spacer an das Grundmaterial gebunden werden. Die funktionellen Gruppen der Kationenaustauscher bestehen aus schwach sauren Carbon- oder Phosphonsäuren und stark sauren Sulfonsäuregruppen. Bei den Anionenaustauschern werden hauptsächlich Amine verwendet. Damit die Amine pH-Wert unabhängig sind, werden quartäre Amine verwendet.

Je mehr funktionelle Gruppen an dem Grundgerüst gebunden sind, desto länger ist die Retentionszeit der Analyten. Eine der charakteristischen Größe des Säulenmaterials ist die Kapazität, die die Anzahl der funktionellen Gruppen pro Gramm des Austauschermaterials angibt. In der IC werden meistens nichtporöse Partikel verwendet, da es ansonsten zu viele Austauschergruppen gibt und die Analyten zu lange brauchen, um die Säule wieder zu verlassen. Typische Kapazitäten liegen im Bereich von 3 – 5 mÄquivalent/Gramm (meq g^{-1}).

Apparativer Aufbau

Die wichtigsten Bestandteile eines Ionenchromatographens sind der Probeneinlass, die HPLC-Pumpe mit Eluentmischventil, die Trennsäule und der Detektor.

Zum Einlass der Probe wird meistens ein Sechswegventil verwendet. Dieses besteht aus sechs Öffnungen, die auf zwei Positionen (Laden und Injizieren) stehen können. Beim Laden wird die Probenschleife mit der Probenlösung befüllt und überschüssige Lösung wird in den Abfall geleitet. Währenddessen wird die Säule kontinuierlich mit Eluent gespült. Beim Injizieren wird die Probenschleife mit Eluent gespült und die Probe gelangt auf die Säule. Der schematische Aufbau des Sechswegventils ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

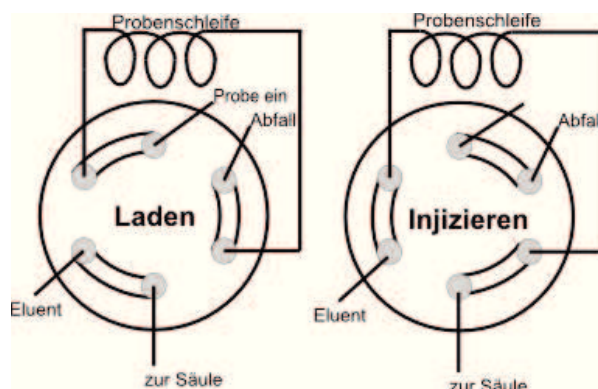


Abbildung 4.9: Die beiden Einstellungen eines Sechswegventils.

Zur Beförderung des Eluenten wird eine HPLC-Pumpe verwendet. Es handelt sich dabei um eine Kolbenpumpe, die mit einem oder zwei Kolben betrieben wird. Meistens besitzen diese Pumpen noch eine Mischkammer, damit auch Gradientenprogramme gefahren werden können. Die Bestandteile der Pumpe und der Mischkammer bzw. des Mischventils sollten korrosionsbeständig sein, da oft verdünnte Säuren als Eluent zum Einsatz kommen. Wichtig ist außerdem, dass keine Luftblasen im System sind. Dies kann einerseits zur Beschädigung der Pumpe oder Säule führen und andererseits können falsche Messergebnisse erhalten werden. Deshalb werden die Kapillaren zur Pumpe und die Pumpe selbst mit Eluent gespült, wenn der Eluent gewechselt wurde. Dieses Verfahren wird *purgen* (deutsch: spülen) genannt. Um zu verhindern, dass kleinere Bläschen in die Pumpe gelangen, wird der Eluent vor der Pumpe durch einen Degaser geleitet.

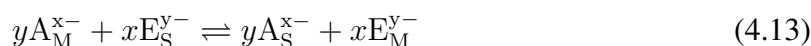
Das nächste Bauteil ist die Trennsäule, die durch einen Säulenofen oder einen Kryostaten

auf eine konstante Temperatur eingestellt wird. Das Säulenmaterial wurde bereits weiter oben beschrieben. Als Säulenkörper werden in der IC häufig PEEK-Körper (Polyetheretherketon) verwendet. Die Säulenlängen variieren zwischen 5 und 25 cm und der Säulendurchmesser liegt zwischen 2 und 4,6 mm. Als Letztes wird ein Detektor benötigt. Die verschiedenen Möglichkeiten sind in Abschnitt 4.2 schon besprochen worden.

4.3 Retentionsmodell für den Anionenaustausch

Mit Hilfe der Chromatographie können Aussagen über die Ladung der Analyten getroffen werden. Dazu wird das Retentionsmodell für den Anionenaustausch eingeführt und hergeleitet. Dieses stellt eine Verbindung zwischen gut messbaren Größen wie der Retentionszeit bzw. dem Retentionsfaktor und der Eluentkonzentration her.

Im einfachsten Fall wird davon ausgegangen, dass der Eluent E^{y-} aus einer Sorte von Anionen besteht, die in Konkurrenz zu den Analytanionen A^{x-} stehen. Das Anionenaustausch-Gleichgewicht kann mit Gleichung 4.13 wiedergegeben werden:



mit S = stationäre Phase, M = mobile Phase.

Das in Gleichung 4.13 beschriebene Gleichgewicht kann mit Hilfe der konventionellen Gleichgewichtskonstanten K in Gleichung 4.14 ausgedrückt werden.

$$K = \frac{(A_S^{x-})^y (E_M^{y-})^x}{(A_M^{x-})^y (E_S^{y-})^x} \quad (4.14)$$

Die Gleichgewichtskonstante K ist von der Ionenstärke der Lösung abhängig. Allerdings ergeben die Messdaten einen linearen Zusammenhang, woraus geschlossen werden kann, dass K im untersuchten Bereich als konstant anzusehen ist.

Die Gleichgewichtskonstante K kann durch den Verteilungskoeffizienten K_C (siehe Gleichung 4.2) und dem Retentionsfaktor k beschrieben werden. Der Retentionsfaktor k kann außer über die Retentionzeiten, wie in Gleichung 4.4, auch über den Verteilungskoeffizienten und die Volumen V der verschiedenen Phasen wiedergegeben werden (siehe Gleichung 4.15).

$$k = K_C \frac{V_S}{V_M} \quad (4.15)$$

Somit ergibt sich für Gleichung 4.14 unter Berücksichtigung von Gleichung 4.2 und Gleichung 4.15:

$$K = \left(k \frac{V_M}{V_S} \right)^y \left(\frac{E_M^{y-}}{E_S^{y-}} \right)^x \quad (4.16)$$

Wird angenommen, dass die Konzentration des Analyten im Vergleich zu der des Eluenten verschwindend gering ist, kann vereinfachend davon ausgegangen werden, dass alle Austauscherplätze von Elutionen besetzt sind. Mit dieser Annahme kann die Konzentration des

Eluenten auf der stationären Phase mit Hilfe der Austauscherkapazität Q und der Ladung des Eluentions y wiedergegeben werden (siehe Gleichung 4.17):

$$E_S^{y-} = \frac{Q}{y} \quad (4.17)$$

Wird Gleichung 4.17 in Gleichung 4.16 eingesetzt, ergibt sich Gleichung 4.18:

$$K = \left(k \frac{V_M}{V_S} \right)^y \left(\frac{Q}{y} \right)^{-x} (E_M^{y-})^x \quad (4.18)$$

Gleichung 4.18 wird nach dem Retentionsfaktor k aufgelöst:

$$k = \frac{V_M}{V_S} K^{\frac{1}{y}} \left(\frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} (E_M^{y-})^{-\frac{x}{y}} \quad (4.19)$$

In der Praxis wird die logarithmierte Form der Gleichung 4.19 verwendet:

$$\log(k) = \log\left(\frac{V_M}{V_S}\right) + \frac{1}{y} \log(K) + \frac{x}{y} \log\left(\frac{Q}{y}\right) - \frac{x}{y} \log(E_M^{y-}) \quad (4.20)$$

Gleichung 4.20 stellt die wichtigen Verbindungen zwischen dem Retentionsfaktor und der Eluentkonzentration und der Austauscherkapazität der Säule her. Diese Parameter können experimentell bestimmt werden, wodurch sich quantitative Aussagen treffen lassen:

- Wenn ein gelöstes Analytanion in dem Eluenten vorliegt, kann der Retentionsfaktor dieses Anions über die Gleichgewichtskonstante K , die Austauscherkapazität Q , das Volumenverhältnis V_S/V_M und die Konzentration des konkurrierenden Eluentions E_M^{y-} bestimmt werden.
- Erhöhen sich die Größen K , Q oder V_S/V_M , führt dies zu einer Erhöhung des Retentionsfaktors. Die Erhöhung der Eluentkonzentration dagegen führt zu einer Erniedrigung des Retentionsfaktors.
- Wird die Ladung des Eluenten erhöht, führt dies zu einer Erniedrigung des Retentionsfaktors. Umgekehrt verhält es sich bei einer Erhöhung der Ladung des Analyten.
- Wird dasselbe Analyt auf derselben Säule bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen gemessen, kann durch eine Auftragung des $\log(k)$ gegen den $\log(E_M^{y-})$ die Ladung des Analytions bestimmt werden. Dazu wird die Steigung $m = (-x/y)$ der Ausgleichsgeraden verwendet (siehe Gleichung 4.20). Die anderen Summanden in der Gleichung sind Konstanten und ergeben somit den y -Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden an.

Die eben beschriebene Ausgleichsgerade hat folgende Form, siehe Gleichung 4.21:

$$\log(k) = C_1 - \frac{x}{y} \log(E_M^{y-}) \quad (4.21)$$

mit C_1 = Konstante, die alle konstanten Terme zusammenfasst.

In Abbildung 4.10 sind für verschiedene Ladungen der Analyten bzw. Eluenten die entsprechenden Auftragungen dargestellt. Dabei kann der Einfluss der Eluentenladung auf das Ergebnis gezeigt werden. So ergibt sich die gleiche Steigung m bei A^- , E^- und A^{2-} , E^{2-} , allerdings unterscheidet sich die Ladung des Analyten um das Zweifache.

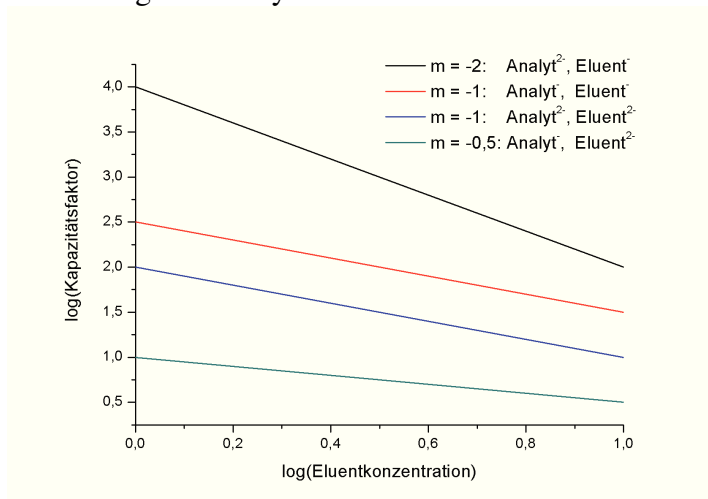


Abbildung 4.10: Auftragungen zur Bestimmung der Ladungen von Analyten.

Das Retentionsmodell kann auf Eluenten mit mehreren Anionen (z.B. bei Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat) angepasst werden. Da in dieser Arbeit nur Ammoniumnitrat als Eluent verwendet wird, wird auf die Herleitung verzichtet und auf Literatur verwiesen. [90,91]

4.4 Speziesdesintegration während der chromatographischen Trennung

Die Modelllösungen, die untersucht werden, befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht, das heißt die Reaktionsgeschwindigkeiten der Komplexbildung und der Komplexdissoziation sind gleich groß. Dieses Gleichgewicht wird während der chromatographischen Messung gestört, da der Ligand und der Komplex räumlich getrennt werden. Als Beispiel wird der AlF_3 -Komplex betrachtet. Durch Abspaltung eines Fluoridions liegt der positiv geladene AlF_2^+ -Komplex und F^- vor. Bei einer kationischen Trennung wird der Komplex retardiert, während F^- mit der mobilen Phase eluiert. Somit sind die beiden Ionen räumlich getrennt und können nicht wieder rekombinieren. Dadurch wird das Gleichgewicht auf die Seite der Komplexe mit weniger Liganden verschoben. Eine schematische Darstellung der Speziesdesintegration ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

Durch Erniedrigung der Temperatur kann die Dissoziationskinetik verlangsamt werden, wodurch die Speziesdesintegration minimiert wird. Allerdings wird durch zu starke Erniedrigung der Temperatur der Schmelzpunkt des Eluenten erreicht und damit steigt der Staudruck in der Säule an, weshalb die Speziesdesintegration nicht vollständig unterdrückt werden kann. Im Chromatogramm zeigt sich die Speziesdesintegration als eine Wanne zwischen den Signa-

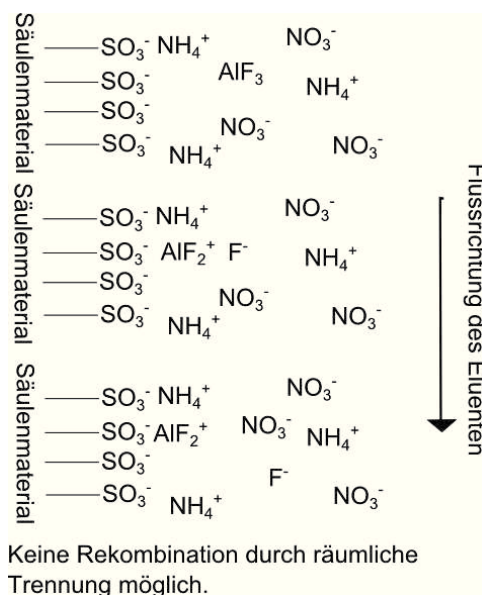


Abbildung 4.11: Darstellung der räumlichen Trennung von Ligand und Komplex nach Dissoziation. Als Beispiel ist der AlF_3 -Komplex bei der Messung mit einer kationischen Austauschersäule gezeigt.

len der verschiedenen Komplexe.

Die Stärke der Speziesdesintegration hängt außerdem von der thermodynamischen Stabilität des Komplexes ab. Da verschiedene Faktoren die Stabilität beeinflussen, wird auf Abschnitt 3.3 verwiesen. So ist z. B. bei Komplexen mit einzähnigen Liganden die Speziesdesintegration am größten, da nur eine Koordinationsstelle gelöst werden muss. Bei mehrzähnigen Liganden müssen mehrere Koordinationsstellen gelöst werden, dies ist deutlich weniger wahrscheinlich.

An einem Beispiel wird die Auswirkung auf die Speziesdesintegration dargestellt. In Abbildung 4.12 sind die Spezieszerfälle von mehreren Metallionen und Liganden während einer chromatographischen Trennung bei 25°C gezeigt. Als x-Achse wird die Wasseraustauschgeschwindigkeit der freien Metallionen gewählt. Die Werte der Eisenkomplexe fallen komplett aus dem Schema, da diese nicht lichtstabil sind und sich während der Lagerung photolytisch abgebaut haben.

An dieser Graphik kann man sowohl den thermodynamischen als auch kinetischen Anteil der Speziesdesintegration feststellen. Je langsamer die Austauschkinetik des Metallions ist, desto weniger Spezieszerfall wird detektiert. Bestes Beispiel dafür ist das Chromion, das die langsamste Austauschkinetik der betrachteten Metallion besitzt, und nur wenig Speziesdesintegration zeigt. Das Indiumion hat die höchste Austauschgeschwindigkeit und zeigt bei allen Liganden die höchste Zerfallsrate.

Die thermodynamische Stabilität steigt mit der Zähigkeit der Liganden an. Fluorid (F) und Acetat (Ac) sind einzähnige Liganden, Oxalat (Ox) ist ein Zweizähniger, Iminodiessigsäure (IDA) ein Dreizähniger und EDTA ein Sechszähniger. Der Spezieszerfall der einzähnigen Liganden ist, außer beim kinetisch gehemmten Chromion, fast vollständig. Je mehr Koor-

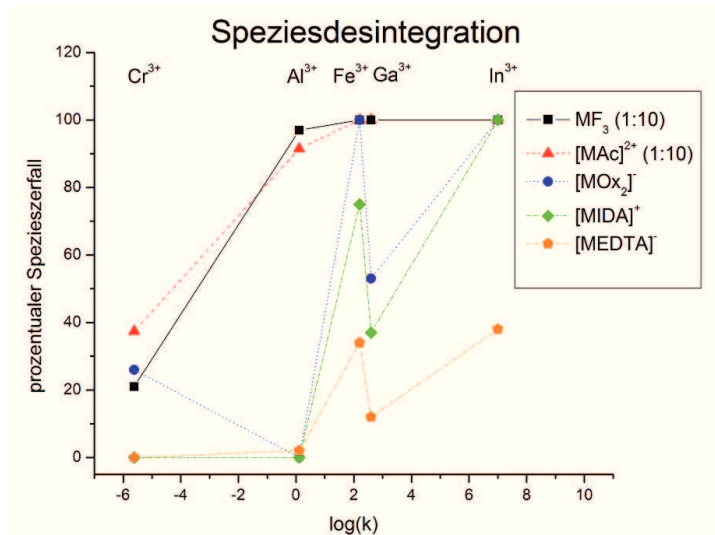


Abbildung 4.12: Prozentualer Spezieszerfall während einer chromatographischen Trennung. Es wurden mehrere Metallionen und Liganden kombiniert. Als x-Achse ist die logarithmierte Wasseraustauschgeschwindigkeit der Metallionen gewählt. ^[68]

dinationsstellen ein Ligand hat, desto weniger Speziesdesintegration ist festzustellen. So ist der prozentuale Spezieszerfall der EDTA-Komplexe am geringsten. ^[68,92]

4.5 Auswahl des Detektors

An die Detektion aller Elementspezies eines Elementes nach einer chromatographischen Trennung werden verschiedene Anforderungen gestellt. Dazu zählen die Nachweisgrenzen, der lineare Bereich des Detektors, die Möglichkeit der online Messungen, die elementspezifische Detektion und die Anwendungsmöglichkeit auf viele Elemente. Diesen Anforderungen wird das ICP-AES bzw. ICP-MS gerecht.

Die Nachweisgrenzen des ICP-AES liegen im $\mu\text{g l}^{-1}$ -Bereich^[93], die des ICP-MS liegen etwa drei Größenordnungen niedriger. Da in dieser Arbeit keine Realproben gemessen werden, sind die sehr guten Nachweisgrenzen des ICP-MS nicht nötig, weshalb ein ICP-AES verwendet wird.

Die Analytbestimmung mittels eines ICP-AES hat einen großen dynamischen Bereich, der sich etwa über vier bis fünf Dekaden erstreckt. Die Selbstabsorption, die das größte Problem der Linearität bei hohen Konzentrationen ist, tritt aufgrund der kurzen Weglänge durch das Plasma erst bei sehr hohen Analytkonzentrationen auf. Bei niedrigen Konzentrationen wirken die Elektronen und Argonionen als Ionisationspuffer, wodurch die Ionisationsrate in diesem Bereich konstant ist.^[94]

In einem Argon-Plasma können fast alle Atome angeregt werden. Das ICP-AES ist außerdem ein elementspezifischer Detektor, der alle Spezies eines Elementes detektieren kann, da alle Spezies thermisch zerlegt werden und somit als Atome bzw. Ionen vorliegen. Jedes Atom bzw. Ion emittiert Photonen definierter Wellenlänge und kann somit selektiv ausgewählt werden. Jedes Atom hat mehrere Emissionslinien, was bei Interferenzen mit anderen Elementen eine Ausweichmöglichkeit darstellt.

Ein weiterer Vorteil des ICP-AES ist die online Messung. Der Eluent kann direkt nach Verlassen der Trennsäule in das ICP geleitet werden. Allerdings sollte der Eluent entsprechend an das ICP angepasst werden. Als sehr gut verträglich hat sich Ammoniumnitrat erwiesen, da es in gasförmige Produkte zerfällt und es auch bei höheren Konzentrationen zu keinen Ablagerungen im ICP kommt. Die Detektion kann als transients Scan eingestellt werden, so dass permanent die Emissionslinien eines Elementes aufgezeichnet werden. Mit einem Simultandetektor können mehrere Linien gleichzeitig transient gemessen werden.

All diese Punkte zeigen die Vorteile des verwendeten Detektor auf, der in der Praxis seine guten Eigenschaften für die Elementspeziesanalytik gezeigt hat.^[82,85,95] Im Folgenden wird die Methode ICP-AES, die zu den spektroskopischen Methoden gehört, genauer dargestellt.

4.5.1 Atomemissionsspektroskopie

Die Spektroskopie umfasst alle analytischen Methoden, die die Absorption oder Emission von elektromagnetischer Strahlung detektieren. Je nach Wellenlänge der Strahlung (von Gammastrahlung bis Radiowellen) kommen verschiedene Methoden zum Einsatz, die sehr unterschiedliche Informationen ermitteln können. Neben den klassischen Spektroskopiearten

werden auch akustische, Massen- und Elektronenspektroskopie zu diesem Bereich gezählt, obwohl sie nicht die anfangs gegebene Bedingung erfüllen.^[94]

Die Quantenmechanik ist die theoretische Grundlage für alle Arten der Spektroskopie. Durch Variation der Energie der elektromagnetischen Strahlung können Aussagen über unterschiedliche Eigenschaften der Atome bzw. Moleküle getroffen werden. So kann mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse die genaue räumliche Anordnung der Atome in einem Kristallgitter bestimmt werden. Am anderen Ende des elektromagnetischen Spektrums stehen die Radiowellen, mit deren Hilfe die Kernspins angeregt werden, wodurch die chemische Umgebung der Kerne beschrieben werden kann. In Abbildung 4.13 ist das elektromagnetische Spektrum dargestellt.

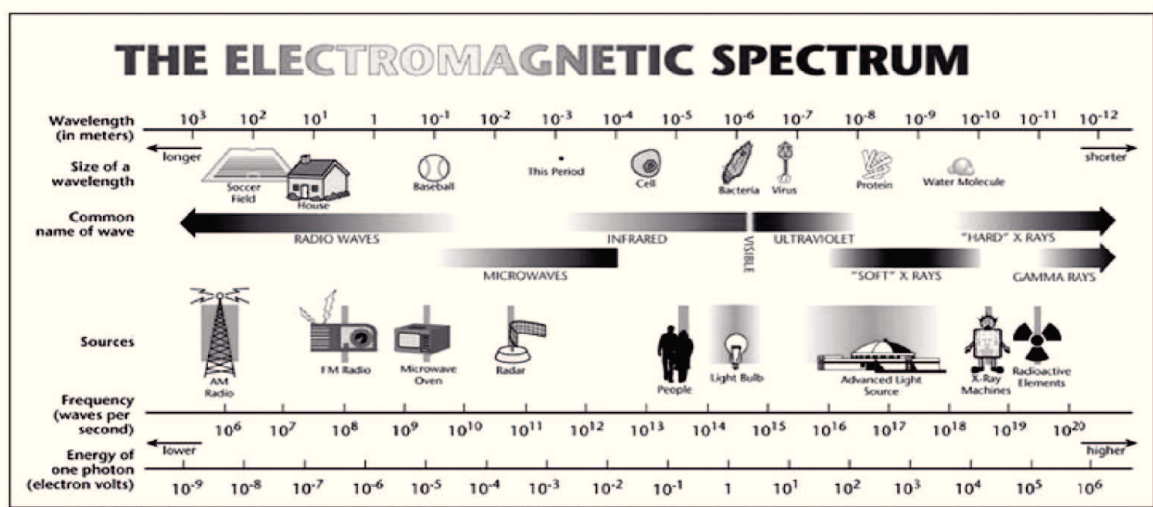


Abbildung 4.13: Elektromagnetisches Spektrum mit Quellen der Strahlungsarten.^[96]

Gleich bei allen spektroskopischen Methoden ist, dass das zu untersuchende Element oder Molekül sich zu Beginn in einem Ausgangszustand befindet. Durch die Messung wird es in einen angeregten Zustand angehoben und gibt die Energie in diskreten Energiepaketen wieder ab. Für die Messung wird entweder die aufgenommene Energie oder die Energie der Relaxation ausgewertet. Die Anregung kann durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung oder mit thermischer Energie stattfinden.

Für die unterschiedlichen, spektroskopischen Methoden sind nicht alle Aggregatzustände brauchbar. So müssen für Röntgenstrukturanalysen Einkristalle vorliegen, wohingegen bei IR (infrarot) je nach Bauart feste, flüssige oder gasförmige Proben gemessen werden können. Trotz der unterschiedlichen Messarten treten vier Bauteile bei allen spektroskopischen Verfahren auf. Dazu zählen die Anregungsquelle, der Probenraum, ein dispersives Element und schließlich noch ein Detektor und einer Auswerteeinheit.

In dieser Arbeit wird das ICP-AES (*inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy* = induktiv gekoppeltes Plasma - Atomemissionsspektroskopie) als Detektor für die IC verwendet. Die einzelnen Bauteile werden im Weiteren kurz dargestellt. Ein Plasma eignet sich gut, um mehrere Elemente gleichzeitig anzuregen, da durch die hohe zugeführte Energie

fast alle Elemente ionisiert werden können.

Bei der Atomemissionsspektroskopie (AES) wird das Atom oder Ion in energetisch höhere Zustände angehoben, und wenn es in den Grundzustand zurückfällt, wird charakteristische Strahlung abgegeben. Im Unterschied zur Atomabsorptionsspektroskopie wird nicht Licht einer bestimmten Wellenlänge (z. B. mittels Hohlkathodenlampe HKL) eingestrahlt, sondern die Atome werden simultan über eine Energiequelle angeregt. Dazu werden im einfachsten Fall Flammen benutzt. Diese haben allerdings den Nachteil, dass sich auf grund der niedrigen Temperatur nicht alle Elemente anregen lassen. Daher werden häufig Plasmen verwendet, deren Temperaturen zwischen 6 000 - 8 000 °C liegen. In einem Argon-Plasma können fast alle Atome angeregt werden, außer Helium, Fluor und Neon, da deren erste Ionisierungsenergien über der des Argons (15,8 eV)^[6] liegen. Unter einem Plasma wird ein teilweise ionisiertes Gas verstanden, welches hauptsächlich freie Ladungsträger (freie Ionen und freie Elektronen) enthält, aber nach außen ungeladen ist. Die Eigenschaften des Plasmas werden von den Ionen und Elektronen dominiert. Ein Plasma kann auch mit Helium betrieben werden, dessen erste Ionisierungsenergie 24,6 eV beträgt. Damit lassen sich alle Elemente anregen, da Helium die höchste Ionisierungsenergie aller Elemente besitzt.

Die Anregungsdauer beträgt etwa 10^{-9} bis 10^{-6} s. Danach gehen die Atome wieder in den Grundzustand zurück und geben die dabei überschüssige Energie in Form von Strahlung ab. Da die Energiezustände gequantelt sind, können nur diskrete Energien abgegeben werden. Somit ist die Emissionsstrahlung charakteristisch für das Element. Es werden Linien einer definierten Wellenlänge erhalten. Die Breite der Linien beträgt 10^{-2} bis 10^{-3} nm. Die möglichen Linien bzw. die damit verbundenen Übergänge werden durch die Auswahlregeln der Quantenmechanik festgelegt. Es gibt erlaubte Übergänge mit starker Intensität und verbotene mit sehr niedriger Intensität.

4.5.2 Apparativer Aufbau

Zerstäuber

Der Probeneintrag in das Plasma erfolgt über einen Gasstrom. Dazu muss die meist flüssige Probe in ein Aerosol überführt werden. Es gibt verschiedene Arten von Zerstäubern, die aber gemeinsam haben, dass mit einem konzentrierten Gasstrom die Probe zu Tropfen bzw. Aerosoltropfen zerschlagen wird. In dem verwendeten ICP wird ein *Cross-flow*-Zerstäuber benutzt. Dabei wird der Probenstrom senkrecht zum Gasstrom gelenkt. Beim Auftreffen auf den Gasstrom wird die Probenlösung zerstäubt. Etwa 5 - 10% der angesaugten Lösung wird in ein Aerosol umgewandelt. Die Probenlösung wird mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe zugeführt.

Ein ähnlicher Zerstäuber ist der Rinnenzerstäuber (*Babington*-Zerstäuber) und der konzentrische Zerstäuber (*Meinhard*-Zerstäuber). Andere Zerstäubertypen sind der Ultraschallzerstäuber und der Hochdruckzerstäuber, bei dem die Probenlösung mit Hochdruck durch ein

feinmaschiges Sieb gedrückt und dann direkt auf eine Prallkugel gelenkt wird. Eine Auswahl der pneumatischen Zerstäubertypen ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

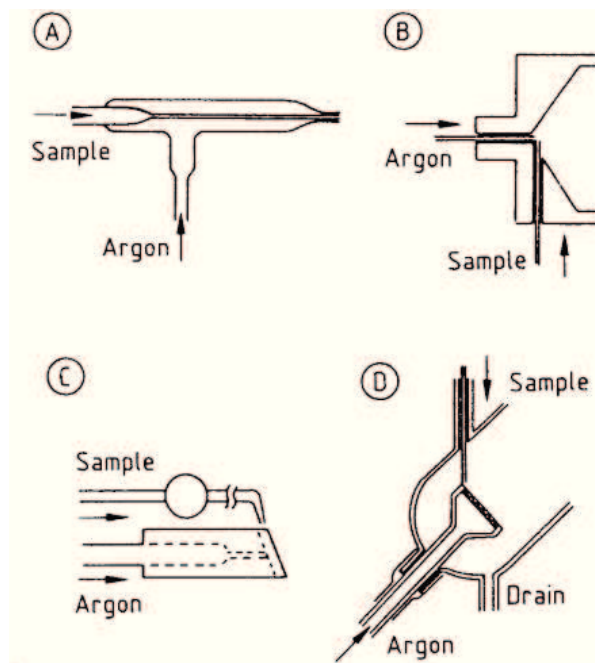


Abbildung 4.14: Darstellung verschiedener pneumatischer Zerstäubertypen. A: Meinhard-, B: *cross-flow*-, C: Babington- und D: *fritted disk*-Zerstäuber. ^[93]

Der Zerstäuber ist an eine Zerstäuberchamber angeschlossen, in der die nicht zerstäubten Teile und zu große Tropfen der Probenlösung vom Aerosol abgetrennt werden. Dazu wird der Gasstrom nach oben gelenkt und die schweren Tropfen können dem Weg nicht folgen und werden in einen Abfallbehälter geleitet. Hierbei wird meistens eine *Scott* oder eine Zyklonkammer verwendet.

Anregungsquelle

Bei der AES können z. B. Flammen oder auch Plasmen als Anregungsquellen verwendet werden. In dieser Arbeit wird ein Argon-Plasma benutzt, welches durch induktive Kopplung mit Energie versorgt wird. Neben dieser Art von Plasmabetrieb gibt es außerdem elektrische Funken und Bögen, kapazitiv gekoppelte oder mikrowelleninduzierte Plasmen.

Das induktiv gekoppelte Plasma wird über eine Spule, die mit Hochfrequenz betrieben wird, mit Energie versorgt. Die Frequenz kann 27,12 MHz oder 40,68 MHz betragen. Die Spule weist drei bis fünf Windungen auf und befindet sich im oberen Bereich der Fackel. Die Fackel besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren, die mit unterschiedlichen Argonströmen bzw. dem Proben-aerosolstrom gespült werden.

Durch das äußerste Rohr wird das Plasmagas geleitet. Dieses wird so eingeleitet, dass sich ein tangentialer Gasstrom ausbildet, der durch seine Form das Plasma stabilisiert. Im zweiten der drei Rohre wird das Hilfsgas, das die Höhe des Plasmas reguliert, eingeleitet und im innersten Rohr wird das Proben-aerosol eingetragen, welches von einem Aerosolgasstrom aus dem Zer-

stäuber mitgerissen wird. In Tabelle 4.2 sind die gängigen Gasflüsse für die unterschiedlichen Gasströme angegeben.

Tabelle 4.2: Flussrate der Fackelgasströme.

Gasstrom	Flussrate in l/min
Plasmagas	1,5
Hilfsgas	15,0
Aerosolgas	1,5

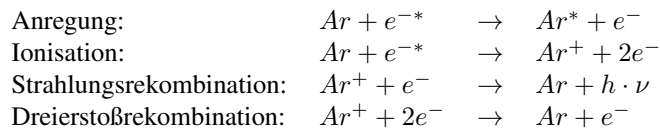
Das innerste Rohr hat einen sehr kleinen Durchmesser, da die Probe mit großen Druck ins Plasma eingebracht wird. Bei diesem Aufbau eines Plasmas ist die Temperatur in der Mitte, wo das Probenaerosol eingebracht wird, geringer als am Rand. Die Temperaturen reichen aus, um die Ionenlinien der meisten Elemente anzuregen. Dabei lässt sich der Ionisationstemperatur T_i über die *Saha*-Gleichung 4.22 berechnen.

$$\frac{n_e \cdot n_{k+1}}{n_k} = S_n(T_i) = 2 \cdot \frac{Z_{k+1}(T_i)}{Z_k(T_i)} \cdot \frac{\sqrt[3]{2\pi \cdot m_e \cdot k_B T_i}}{h^3} \cdot \exp\left(\frac{\chi_z - \Delta\chi_z}{k_B T_i}\right) \quad (4.22)$$

mit n_e = Teilchendichte der Elektronen, n_k = Teilchendichte der Atome im Ionisationszustand k ($k = 0, 1, \dots$), n_{k+1} = Teilchendichte der Atome im Ionisationsgrad $k+1$, Z_k = Zustandssumme der Atome im Ionisationszustand k , m_e = Masse eines Elektrons, k_B = Boltzmannkonstante, χ_z = Ionisationsenergie vom Ionisationszustand k nach $k+1$,

$\Delta\chi_z$ = Korrekturgröße zur Berücksichtigung der Dichte störender Teilchen.

Zur Zündung des Plasmas wird ein *Tesla*-Funke verwendet. Nach der Zündung wird das Plasma mit der Energie aus der Spule versorgt. Dabei werden die freien Ladungsträger im elektrischen Feld beschleunigt und durch Stöße wird die Energie auf ungeladene Teilchen übertragen. Einige der im Plasma ablaufenden Prozesse sind im Folgenden dargestellt.



mit Ar = Argonatom, Ar^* = Argonatom im angeregten Zustand, Ar^+ = einfach geladenes Argonkation, e^- = Elektron, e^{-*} = Elektron mit hoher kinetischer Energie, h = *Planck*'sches Wirkungsquantum, ν = Frequenz der elektromagnetischen Strahlung.

Die angeregten Elektronen werden durch Stöße mit Atomen oder Ionen abgebremst. Dabei senden sie ähnlich wie bei Röntgenstrahlen ein kontinuierliches Bremsspektrum aus. Überlagert wird das Bremsspektrum von dem spezifischen Linienspektrum des Argons. Dem menschlichen Auge erscheint das Plasma strahlend weiß, weil die Addition aller Wellenlängen des sichtbaren Lichts die Farbe weiß ergeben.

Die Analyten, die in das Plasma eingebracht werden, werden zunächst atomisiert und dann ein- bzw. zweifach ionisiert oder thermisch angeregt. Für die Anregung der Analyten spielen, ähnlich wie bei der Anregung des Plasmas, mehrere Mechanismen eine Rolle:
mit A = Analytatom, A^* = Analytatom im angeregten Energiezustand, A^+ = einfach positiv geladenes Analytion.

Anregung durch Stoß:	$e^{-*} + A \rightarrow A^* + e^{-}$	$\rightarrow A + h \cdot \nu_1 + e^{-}$
Strahlungsrekombination:	$e^{-*} + A \rightarrow A^+ + 2e^{-}$	und $A^+ + e^{-} \rightarrow A + h \cdot \nu_2$
Strahlungsrekombination:	$Ar^* + A \rightarrow Ar + A^+ + e^{-}$	und $A^+ + e^{-} \rightarrow A + h \cdot \nu_2$
Anregung durch Stoßaustausch:	$Ar^* + A \rightarrow Ar + A^*$	und $A^* \rightarrow A + h \cdot \nu_1$

Die Verweildauer von etwa 2 ms im Plasma reichen aus, um die charakteristischen Linien der Analyten messen zu können. Interferenzen mit anderen Linien können zumeist umgangen werden, indem auf eine andere Analytlinie ausgewichen wird. Der schematische Aufbau einer Plasmatorch ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

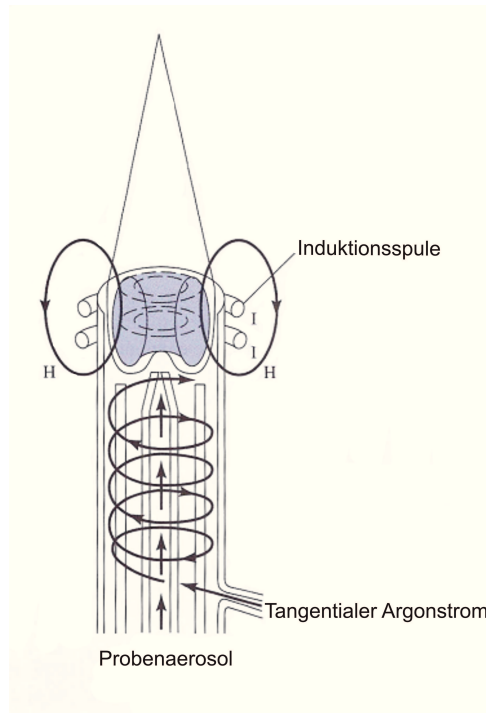


Abbildung 4.15: Schematischer Aufbau einer Plasmatorch. ^[94]

Dispersives Element

Um die Elementlinien detektieren zu können, muss die Emissionstrahlung spektral zerlegt werden. Das geschieht über ein dispersives Element. Dies kann ein Prisma, ein Gitter oder ein Kristall sein. Je besser die spektrale Auflösung, desto besser werden die Nachweisgrenzen der Methode.

Die Brechung des Lichtes an einem Prisma kommt dadurch zustande, dass sich Licht in unterschiedlich dichten Medien unterschiedlich schnell ausbreitet. Die Aufspaltung der Strahlung kann durch die unterschiedliche Brechung der einzelnen Wellenlängen erklärt werden. Dabei wird kurzwellige Strahlung stärker als langwellige gebrochen.

Die Aufspaltung von Licht an einem Gitter beruht auf dem *Huygens*'schen Prinzip, dass elektromagnetische Strahlung, die auf eng benachbarte Furchen trifft, an diesen Furchen Ausgangspunkt für neue Wellen wird. Interferieren die Wellen konstruktiv miteinander, kommt es zu einer Verstärkung der Strahlung. Aber genauso kommt es zur destruktiven Interferenz, also

zur Auslöschung von Strahlung. Zur konstruktiven Inferenz muss Gleichung 4.23 erfüllt sein.

$$m\lambda = d \sin \theta \quad (4.23)$$

mit m = Ordnung der Beugung, λ = Wellenlänge in m, d = Gitterkonstante (Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier Gitterlinien) in m, θ = Einfallswinkel

Je größer dabei die Anzahl der Gitterlinien ist, desto schärfer wird das Interferenzmaximum und somit wird eine Erhöhung der Auflösung erreicht. Die maximale Gitterkonstante bei geritztem Gitter (mit einem Diamanten hergestellt) ist $d = 1/3600$ mm, während holographisch hergestellte Gitter (mit Lasern hergestellt) eine Gitterkonstante von $d = 1/6600$ mm erreichen.

Besitzt das Gitter keinen symmetrischen Aufbau, sondern hat ein unsymmetrisches, sägezahnförmiges Profil, wird es *Blaze*- oder *Echelle*-Gitter genannt. Dabei wird ein hoher Lichtanteil in eine bestimmte Ordnung m gelenkt. Bei großen Gitterkonstanten und bei hohen Ordnungen wird eine sehr gute Auflösung erreicht. Am größten ist die Lichtausbeute bei dem Blazewinkel bzw. der Blazewellenlänge, somit wird an dieser Stelle das beste Signal zu Rausch-Verhältnis erreicht.

Aufbau eines Monochromators

Am Eingang und Ausgang eines Monochromators gibt es je einen Spalt, der Streustrahlung vom Detektor fernhalten soll. Dieser Spalt hat Auswirkungen auf die spektrale Auflösung. Je breiter der Spalt, desto höher ist die Lichtintensität auf den Detektor. Während die Lichtintensität etwa linear mit der Spaltbreite ansteigt, nimmt der Untergrund quadratisch damit zu. Somit ist ein möglichst kleiner Spalt zu wählen. Die minimale Breite ist allerdings beschränkt, da bei einem zu schmalen Spalt die oben beschriebenen Beugungserscheinungen und zu geringe Intensitäten auftreten.

Außer dieser geometrischen Spaltbreite ist die spektrale Spaltbreite zu beachten. Unter der spektralen Spaltbreite wird der Wellenlängenbereich bezeichnet, der nach der Dispersion auf den Detektor gelangt. Je schmaler dieser ist, desto besser ist die Auflösung.

Zum weiteren Aufbau des Monochromators zählen zwei konkave Spiegel. Der erste Spiegel parallelisiert die Strahlung und fokussiert sie auf das dispersive Element. Der zweite Spiegel bündelt den Strahl wieder. Bei der *Czerny-Tuner*-Aufstellung wird das Gitter je nach zu beobachtender Wellenlänge gedreht. Wird das konkave Gitter auf einem Kreis angebracht und keine weitere Spiegel verwendet, handelt es sich um einen *Rowland*-Kreis. Das konkave Gitter kann die Strahlen bündeln. Die beiden beschriebenen Aufbauten sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

Neuere Monochromatoren besitzen ein Blazegitter. Nach dem Blazegitter wird ein Prisma installiert, welches die einzelnen Ordnungen nochmal aufspaltet. Somit wird ein zweidimen-

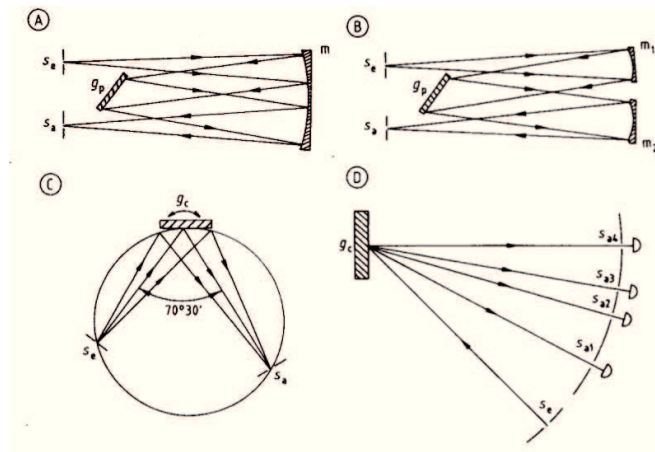


Abbildung 4.16: Aufbau mehrerer Monochromatoren: A: Ebert-, B: Czerny-Turner-, C: Seya-Namioka- und D: Paschen-Runge (mit Rowland-Kreis)-Anordnung. ^[93]

sionales Muster des Spektrums erhalten. Aus einem Monochromator wird ein Polychromator, der simultan mehrere Wellenlängen messen kann.

Detektor

Ein Photodetektor zeichnet sich durch eine gute spektrale Empfindlichkeit im Bereich der Messwellenlänge oder bei der Multielementanalyse über alle vermessenen Wellenlängen aus. Außerdem sollte ein breiter, linearer Verstärkungsbereich und ein geringes Dunkelrauschen vorhanden sein.

Die zumeist verwendeten Photomultiplier bestehen aus einer Photoelektrode, aus der die auftreffende Strahlung Elektronen herausschlägt. Die freigesetzten Photoelektronen werden zu einer Dynode hin beschleunigt. Dies gelingt, da zwischen Photoelektrode und Dynode eine Spannungsdifferenz von etwa 100 V anliegt. Der Vorgang wird mit weiteren Dynoden wiederholt, wobei immer mehr Elektronen freigesetzt werden. Zuletzt erreicht die Elektronenkaskade die Anode und kann als elektrisches Signal gemessen werden.

Neben den Photomultipliern gibt es p-n Halbleiterphotodioden. Dies bedeutet, dass in dem p-Bereich Siliziumatome durch dreiwertige Atome ersetzt werden und somit positive Löcher entstehen. In dem n-Bereich werden fünfwertige Atome in den Halbleiter eingebracht, wodurch schwach gebundene Elektronen entstehen. In der Grenzschicht zwischen den beiden Bereichen gleichen sich die Ladungen aus. Durch Anlegen einer Spannung kann diese Schicht vergrößert werden. Dann ist die Diode in Sperrrichtung geschaltet. Durch die auftreffende Strahlung können Elektronen in das Leitungsband angehoben werden und es entsteht ein Photostrom. Der Photostrom ist proportional zur Intensität der Strahlung. Photodioden werden in Photodiodenarrays eingesetzt.

5 Ergebnisse

5.1 Auswahl der apparativen Parameter

Für alle folgenden Messungen wird die Kopplung von IC-ICP-AES, wie in Abbildung 4.1 gezeigt, verwendet. Im nächsten Abschnitt werden einige apparative Parameter festgelegt.

An der chromatographischen Anlage können die Flussrate, der Eluent, das Gradientenprogramm und die Säulenumgebungstemperatur eingestellt werden. Die Flussrate beträgt 0,8 bis 1 ml min⁻¹, je nachdem wie groß der Staudruck der verwendeten Säule ist, da die IC-Anlage einen maximalen Druck von 20,4 MPa erlaubt.

Die Messungen können entweder isokratisch oder mit einem Gradienten ablaufen. Bei einer isokratischen Messung bleibt die Zusammensetzung des Eluenten über die Messung gleich, wohingegen bei einer Messung mit einem Gradienten die Zusammensetzung zeitlich variiert wird. Dazu werden mehrere Eluenten verwendet, deren prozentuale Zusammensetzung über ein Mischventil gesteuert wird. Die Umgebungstemperatur der Säule wird auf 0 °C eingestellt, um mögliche Speziesdesintegration zu minimieren. [92,95]

5.1.1 Linienauswahl

Die verwendeten Spektrallinien werden vor den Messungen gescannt, um für jedes Element die Linie mit dem besten BEC-Wert zu finden. Für die Messungen werden Lösungen der Konzentration 10 mg l⁻¹ benutzt. In Abbildung 5.1 sind die verwendeten Messlinien dargestellt. Die Messlinien zeigen unterschiedliche Intensitäten. Die UV-Linie des Aluminiums zeigt die höchsten Intensitäten und besitzt dabei einen sehr niedrigen Untergrund. In Tabelle 5.1 sind die BEC-Werte (background equivalent concentration), also die Konzentration eines Analyten, die die gleiche Intensität wie der Untergrund wiedergibt, der Linien zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Messlinien und ihre BEC-Werte.

Element	Linie / nm	BEC / mg l ⁻¹	Element	Linie / nm	BEC / mg l ⁻¹
Aluminium	167,083	0,007	Gallium	403,298	3,39
Chrom	283,563	0,33	Indium	325,609	2,94
Eisen	238,204	0,21	Scandium	357,253	0,16

Aluminium zeigt den niedrigsten BEC-Wert und damit die empfindlichste Linie. Chrom, Eisen und Scandium haben im Vergleich zueinander gute und Gallium und Indium schlechte BEC-Werte. Je größer der Wert ist, desto schwieriger ist der Nachweis von geringen Speziesantei-

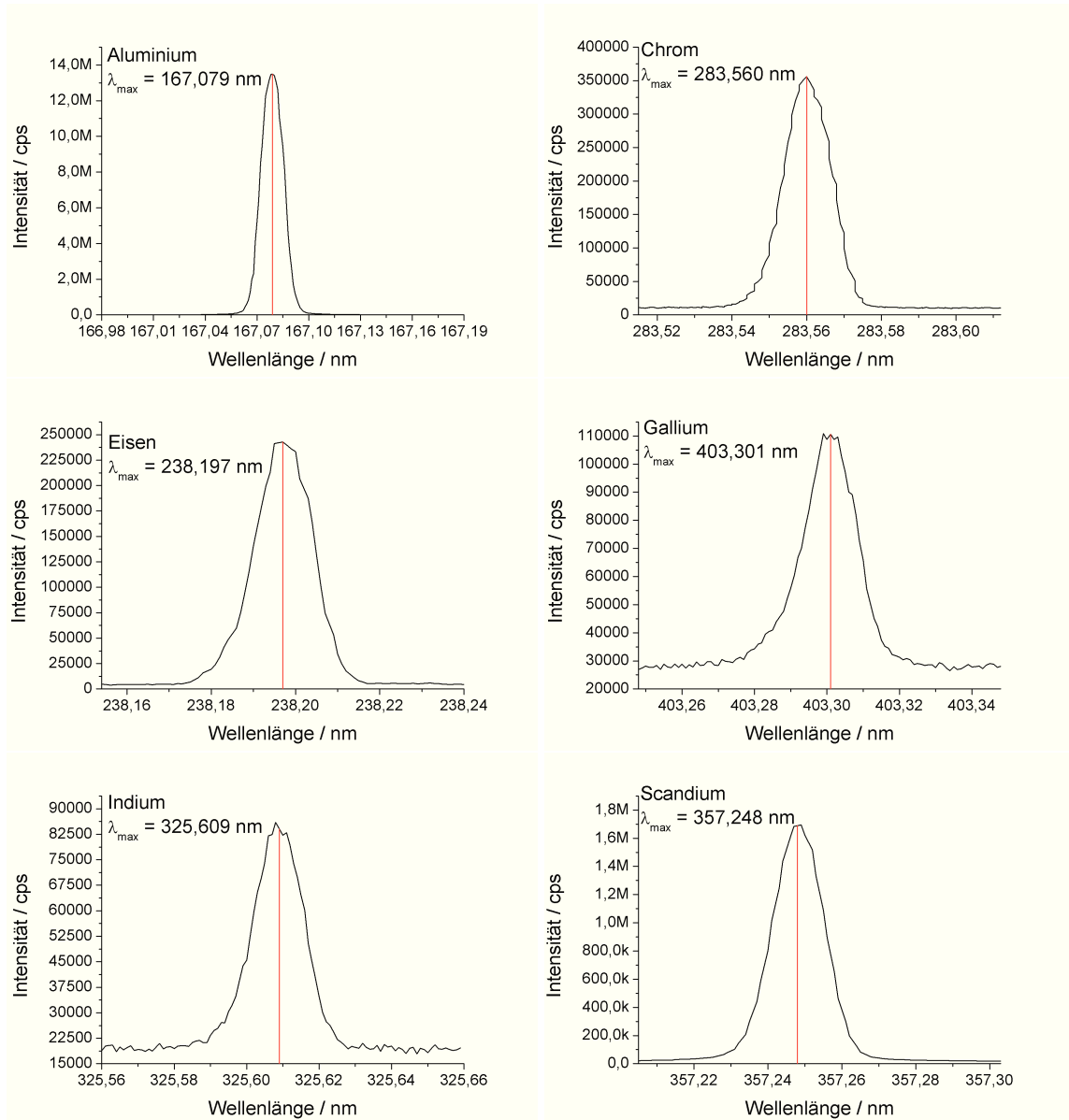


Abbildung 5.1: Scans der selektierten Messlinien.

len. Es kann dabei passieren, dass Signale nicht mehr vom Untergrund unterschieden werden können.

5.1.2 Gradientenauswahl

Da nicht alle Modellsysteme mit einem isokratischen Eluentenprogramm gut aufgetrennt werden können, müssen Gradientenprogramme zum Einsatz kommen. Zuerst wird der Einfluss der verschiedenen Eluentmischmöglichkeiten gezeigt. Es wird der gleiche Gradient aus den Eluentgefäßen A und B, A und C sowie A und D gemischt und vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Als Eluent wird NH_4NO_3 verwendet, weil es sich bei der Kopplung mit dem ICP-AES in gasförmige Komponenten zersetzt und so zu wenig Ablagerung in der Apparatur führt. Für das Plasma sind gasförmige, kohlenstofffreie Eluenten gut zu verkraften, wie die konstanten Messungen bei einer Eluentkonzentration von $500 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ zeigen. Nitrat ist UV-aktiv und somit können die Untersuchungen der Gradientenprogramme mittels UV-Detektion erfolgen. ^[95]

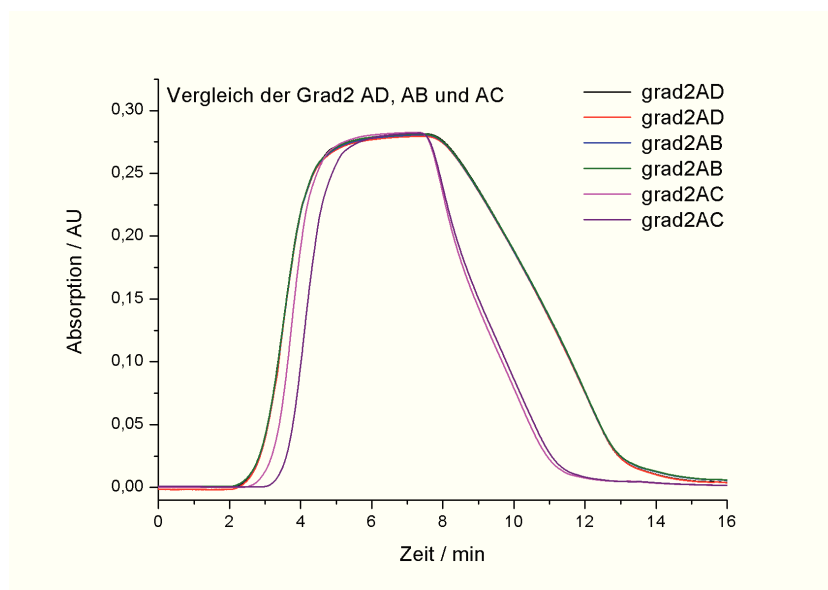


Abbildung 5.2: Aufgetragen ist die UV-Absorption ($\lambda = 254 \text{ nm}$) von Nitrat. Dabei wird der gleiche Gradient aus unterschiedlichen Eluentgefäßen zusammen gemischt. Säule: StarIon A300, $10 \text{ cm} \times 4 \text{ mm}$.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Messungen mit Eluentenmischungen aus A und D, sowie A und B gleiche Ergebnisse erzielen. Die Mischungen aus A und C zeigen deutliche Abweichungen, weshalb nach Möglichkeit nur die drei Gefäße A, B und D verwendet werden. Die Abweichungen von Gefäß C können an dem Flaschenverschluss liegen. Dies ist ein nachgemachter Verschluss, der wesentlich schneller als die anderen Luft in den Eluentenschlauch zieht.

Anschließend wird die Reproduzierbarkeit von Gradienten überprüft. Dazu wird der gleiche Gradient mehrfach hintereinander gemessen. Dies ist für die Gradienten *crcit* (Reinstwasser

und $100 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$) und *crcit2* (2 mmol l^{-1} und $100 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$) in Abbildung 5.3 dargestellt.

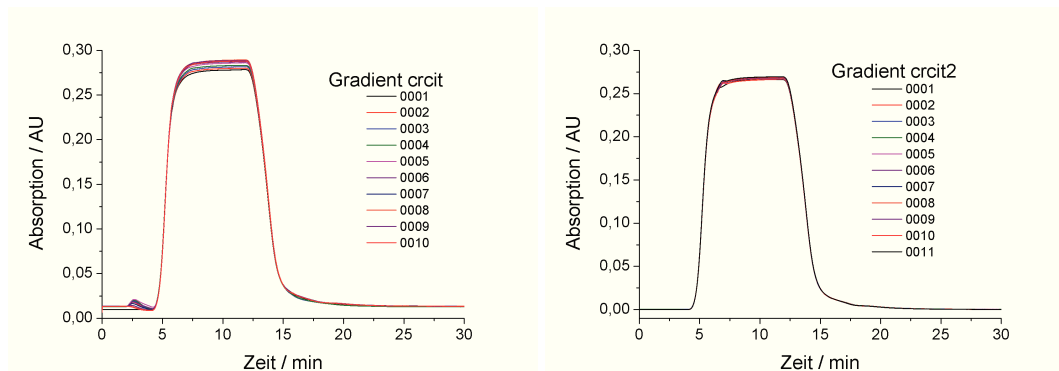


Abbildung 5.3: Mehrere Messungen der Gradienten *crcit* (links) und *crcit2* (rechts). Aufgetragen ist die UV-Absorption ($\lambda = 254 \text{ nm}$) von Nitrat.

Zwischen den Messungen der beiden Gradienten sind einige Unterschiede erkennbar. Gradient *crcit*, der aus Reinstwasser und NH_4NO_3 -Lösung gemischt wird, zeigt große Schwankungen, wenn auf die Salzlösung umgestellt wird. Die Durchmischung der beiden Eluenten schwankt. Außerdem steigt das maximale Absorptionsniveau kontinuierlich an. Im Gegensatz dazu zeigt Gradient *crcit2*, der aus zwei verschieden stark konzentrierten NH_4NO_3 -Lösungen besteht, bei der Mischung kaum Abweichungen zwischen den Läufen. Das Maximum der Absorption bleibt bei allen Messungen fast gleich, einzig am Anfang des Plateaubereichs treten leichte Unregelmäßigkeiten auf. Somit wird der Gradient am reproduzierbarsten, wenn sich die Eluenten, die gemischt werden, ähnlich sind, z. B. sollte der pH-Wert der Eluenten gleich sein. Falls möglich sollten isokratische Messungen durchgeführt werden, da bei diesen die Konzentration des Eluenten die ganze Zeit über konstant ist und damit sehr gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden.

In der Arbeit werden verschiedene Gradientenprogramme benutzt, die mit ihren Kurzbezeichnungen in Tabelle 5.2 zusammengefasst sind. Die Gradientenprogramme sind für die Messungen mit den Kationenaustauschersäulen (Kürzel KA) nötig, die Messungen mit den Anionenaustauschersäulen können isokratisch durchgeführt werden.

Tabelle 5.2: Verschiedene Gradientenprogramme zur Trennung der Spezies. Die Zahlen beziehen sich auf Volumenprozent.

Zeit / min	KA03		Zeit / min	KA05(B, B08, 07V)*	
	NH_4NO_3 300 mmol l^{-1}	HNO_3 1 mmol l^{-1}		NH_4NO_3 300 mmol l^{-1}	HNO_3 1 mmol l^{-1}
0	0	100	0	0	100
0,5	0	100	1,5	100	0
5	100	0	9	100	0
11	100	0	9,01	0	100
11,1	0	100	15	0	100

* B = Gefäß B wird verwendet; B08 = Gefäß B wird verwendet bei einer Flussrate von $0,8 \text{ ml min}^{-1}$; 07V = Flussrate ist $0,7 \text{ ml min}^{-1}$ und das Sechswegeventil wird über die Software gesteuert

5.2 Anwendungen von Kationenaustauschersäulen in der Speziesanalytik

In der Vergangenheit haben sich Kationenaustauschersäulen bewährt, um Metallionen von Metallligandkomplexen zu trennen. Die Metallionen und alle kationischen Komplexe werden retardiert, während die neutralen bzw. anionischen Komplexe im Verdrängungsvolumen eluieren.^[92,95,97]

Für die Trennung von Metallionen und ihren Komplexen mit organischen Liganden, wie biogene Amine und Aminosäuren, werden verschiedene Kationenaustauschersäulen getestet. Die Säulenmaterialien unterscheiden sich in der funktionellen Gruppe, die zur Retardierung führt, oder in den Syntheseschritten zur Herstellung der Materialien.

5.2.1 Untersuchungen an verschiedenen Kationenaustauschersäulen

Als Kationenaustauschermaterial kommen Materialien mit endständigen anionischen Funktionen zum Einsatz. Die meisten Kationenaustauscher tragen als funktionelle Gruppe Sulfon-, Phosphon-, Carbonsäure- oder Hydroxyresten. Die Sulfon- und Phosphonsäurematerialien zählen zu den stark sauren Austauschermaterialien, die bei den üblich verwendeten pH-Werten (2-12) positiv geladen vorliegen. Wesentlich schwächer sauer sind Carbonsäure- sowie Hydroxyfunktionen. Die pK_S -Werte der Carbonsäuren liegen zwischen 4 und 6, während z. B. phenolische Hydroxygruppen einen pK_S -Wert zwischen 9 und 10 besitzen. Somit spielt der pH-Wert bei diesen Arten von Kationenaustauschern eine große Rolle.^[98,99] In dieser Arbeit werden hauptsächlich Sulfonsäurefunktionen enthaltende Säulenmaterialien benutzt. In Abbildung 5.4 sind Messungen mit den verschiedenen Säulenmaterialien dargestellt, die getestet worden sind. Diese Materialien wurden von *K. Schabram* während ihrer Diplomarbeit (alle Materialien mit dem Beginn KS) und von *A. Rieß* während ihrer Doktorarbeit (die Materialien VBS und BS) hergestellt und für diesen Test zur Verfügung gestellt. Die Kapazitäten der Ionenaustauscher werden ebenso diesen Arbeiten entnommen.^[98,99]

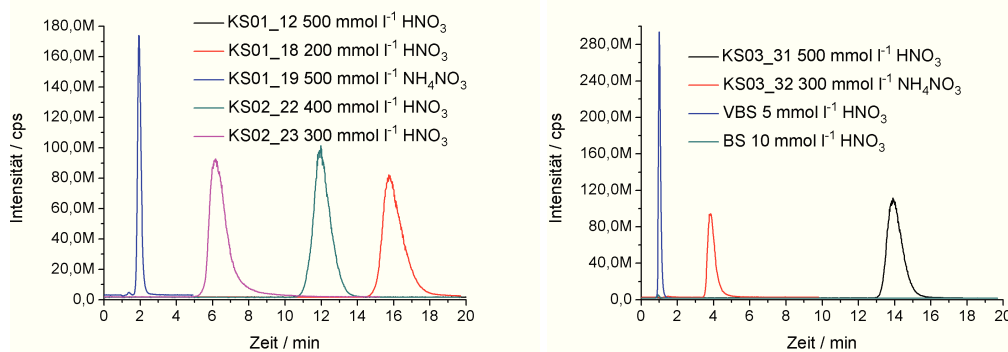


Abbildung 5.4: Aluminiumstandards (10 mg l^{-1}) gemessen mit verschiedenen Säulenmaterialien. Links: Sulfonierte Austauscher, unterschiedliche Herstellungsarten, rechts: Sulfonierte (KS03_01 und _32) und carbonierte (VBS und BS) Austauschermaterialien.

Die Trenneigenschaften der Materialien sind unterschiedlich gut für die Metallspeziiierung geeignet. Bei zwei Säulen (KS01_12 $Q = 0,89 \text{ mmol H}^+ \text{ Säule}^{-1}$ und BS) wird überhaupt kein Signal erhalten. KS01_12 ist ein direkt mit Schwefelsäure sulfonierter Austauscher mit hoher Kapazität, die verhindert, dass das freie Aluminium innerhalb von 20 min von der Säule eluiert wird. Die zweite Säule besitzt als Austauschergruppe ein Bernsteinsäurederivat. Dieses scheint das freie Aluminium so gut zu komplexieren, dass hierbei kein Signal erhalten wird. Der andere auf Carbonsäure basierender Austauscher (VBS) hingegen scheint keinerlei Wechselwirkungen mit dem Analyten einzugehen, da dieser im Verdrängungsvolumen eluiert. Die Materialien mit Carbonsäurefunktionen eignen sich nicht für die Untersuchung von dreiwertigen Metallionen. Die Säulenmaterialien mit den Bezeichnungen KS02_XX werden mittels der EVOIII-Methode^[100], die Materialien mit den Bezeichnungen KS03_XX werden mittels Sulfopropionylierung hergestellt. Die Versuchsvorschriften sind der Arbeit von *K. Schabram* zu entnehmen.^[98]

Da die Chromatogramme mit unterschiedlichen Eluentbedingungen aufgenommen worden sind, werden die Werte auf eine Eluentkonzentration von 500 mmol l^{-1} extrapoliert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 zusammengefasst.

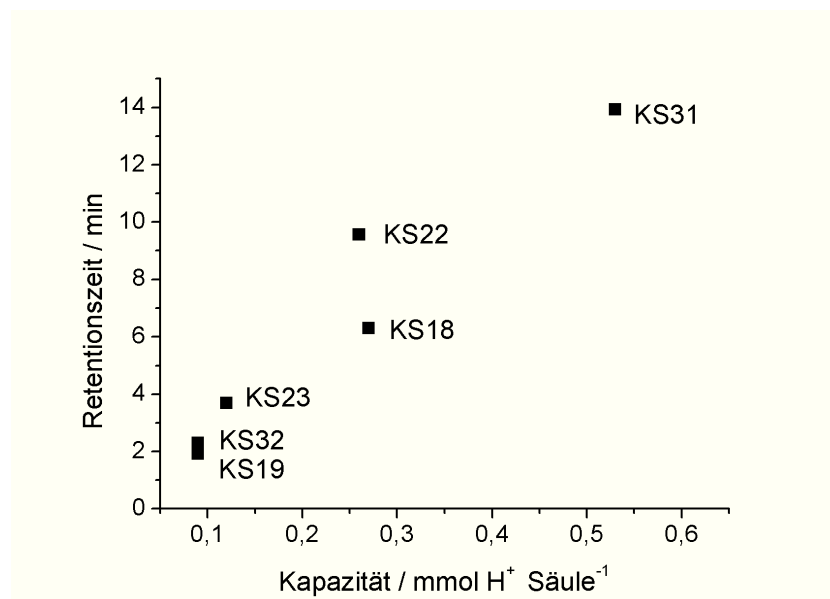


Abbildung 5.5: Sortierung der Retentionszeiten der Aluminiumstandards nach den Kapazitäten der Austauschermaterialien.

Mit steigender Kapazität nimmt die Retentionszeit des freien Aluminiums zu. Die Retentionszeit der freien Aluminiumionen bei der Messung mit Säule KS02_22 fällt im Vergleich zu den Messungen mit den anderen Säulen zu hoch aus. Generell eignen sich alle Säulen (außer die Säulenmaterialien mit Carbonsäurefunktionen) für die Speziestrennung von dreiwertigen Metallionen. Allerdings sollten Säulenaustauschmaterialien mit niedrigen Kapazitäten gewählt werden, damit die Messzeiten nicht zu lang werden. Außerdem kann die Konzentration des Eluenten bei niedrigen Kapazitäten geringer sein, wodurch vor allem die Gradientenpumpe und das ICP geschont werden, da es zu weniger Auskristallisationen kommt.

Für diese Arbeit werden neue Säulematerialien hergestellt. Aus den gezeigten Messungen und den Ergebnissen aus *K. Schabrams* Diplomarbeit wird die Funktionalisierung nach der EVOIII-Methode gewählt. Die nach dieser Methode hergestellten Säulematerialien zeichnen sich durch gute chromatographische Trenneigenschaften aus und sind mit einer Eintopfsynthese herzustellen. [98]

5.2.2 Vergleich mit bekannten Speziesverteilungen

Um die Trennleistung der selbst hergestellten Kationenaustauschersäulen beurteilen zu können, werden sie mit schon bekannten Systemen verglichen. In den Dissertationen von *G. Borrmann* und *M. Busch* sind die kationischen Trennungen vom Al:Fluorid-System und Al:Oxalat-System untersucht worden. [92, 95]

In Abbildung 5.6 sind die Chromatogramme der Al:F- und Al:Ox-Modelle gezeigt. Bei einem pH-Wert von 4 wurden die Ligandenverhältnisse variiert.

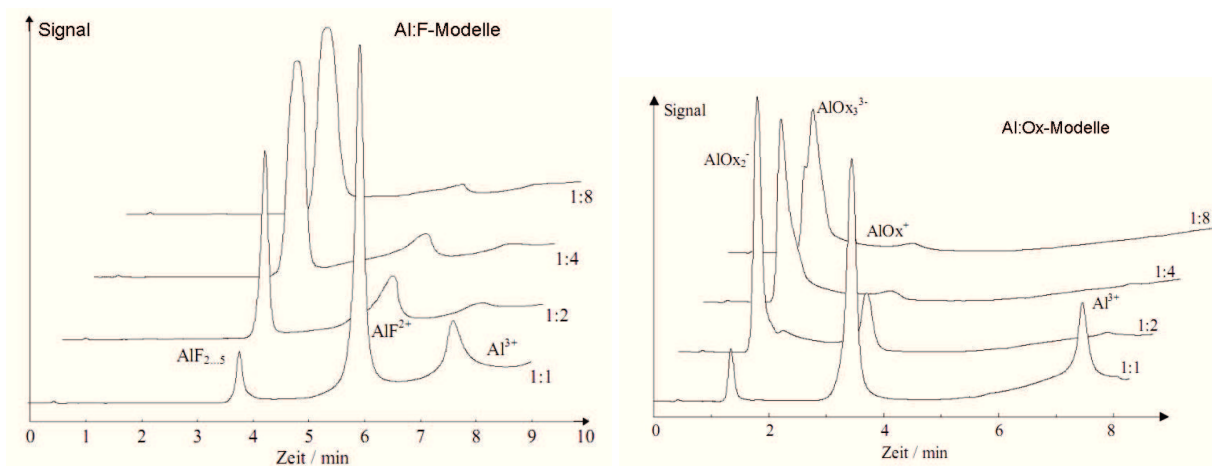


Abbildung 5.6: Chromatogramme der Al:F- bzw. Al:Ox-Modelle bei pH 4 aus der Dissertation von *G. Borrmann*. Trennsäule Kationenaustauschersäule RoGel SEC von BioRad Lab., links: Al:F-Modelle, rechts: Al:Ox-Modelle. [92]

Die Komplexsignale können deutlich von den freien Aluminiumionen getrennt werden. Bei steigendem Fluorid- und Oxalatgehalt verschieben sich die Speziesgleichgewichte zu den *di*- und *tri*-Komplexen. Danach wurden die gemessenen und die mit dem Speziationsprogramm GEOCHEM berechneten Speziesverteilungen verglichen. In Abbildung 5.7 sind die gemessenen und berechneten Speziesverteilungen der Al:F- und der Al:Ox-Modelle gezeigt.

Die gemessenen und berechneten Speziesverteilungen stimmen gut überein, allerdings werden mit zunehmender Ligandenkonzentration die Abweichungen größer. Dieser Effekt ist bei dem einzähnigen Liganden (F^-) stärker als bei dem zweizähnigen Liganden (Ox^{2-}). Mit Hilfe der Kationenaustauschchromatographie können die freien Aluminiumionen und die *mono*-Komplexe des Oxalats retardiert werden. Die negativ geladenene *di*- und *tri*-Komplexe der Al:Ox-Modelle eluieren im Verdrängungsvolumen.

Teilweise entsteht der Unterschied zwischen den Messdaten und den berechneten Daten durch

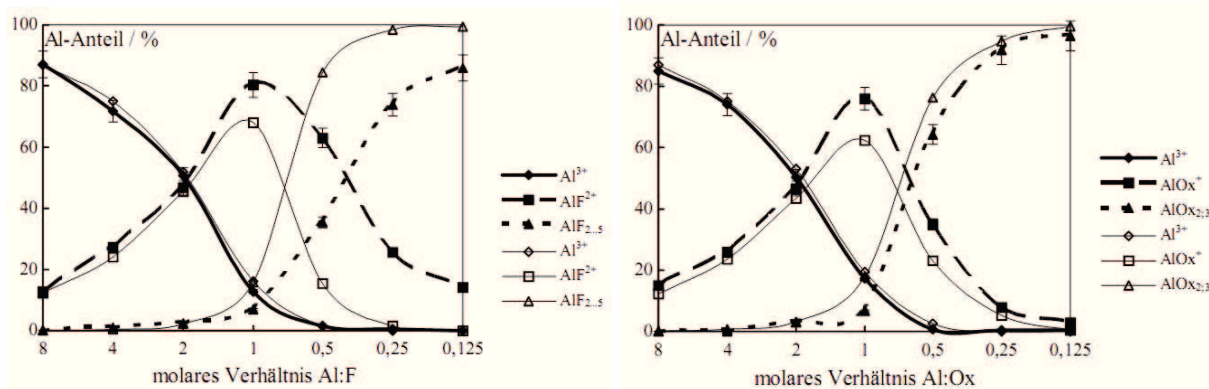


Abbildung 5.7: Speziesverteilungen der Al:F-Modelle bzw. Al:Ox-Modelle bei pH 3 aus der Dissertation von G. Borrmann. Die halben Symbole stehen für die berechneten Spezies, während die vollen Symbole die Speziesverteilung nach der chromatographischen Trennung zeigen. Trennsäule Kationenaustauschersäule RoGel SEC von BioRad Lab., links: Al:F-Modelle, rechts: Al:Ox-Modelle.^[92]

Speziesdesintegration während der chromatographischen Trennung. Bei den Fluoridkomplexen wird freies Fluorid nicht retadiert, die *mono*- und *di*-Komplexe schon. Kommt es während der Trennung zu einer Dissoziation der Komplexe, wird der Aluminiumanteil retardiert und die Fluoridionen werden mit der mobilen Phase eluieren. Dabei werden die beiden Komplexbestandteile räumlich von einander getrennt und können nicht rekombinieren.

In Abbildung 5.8 sind mit der Kationenaustauschersäule MW02c erhaltenen Ergebnisse der Vergleichsmessungen dargestellt.

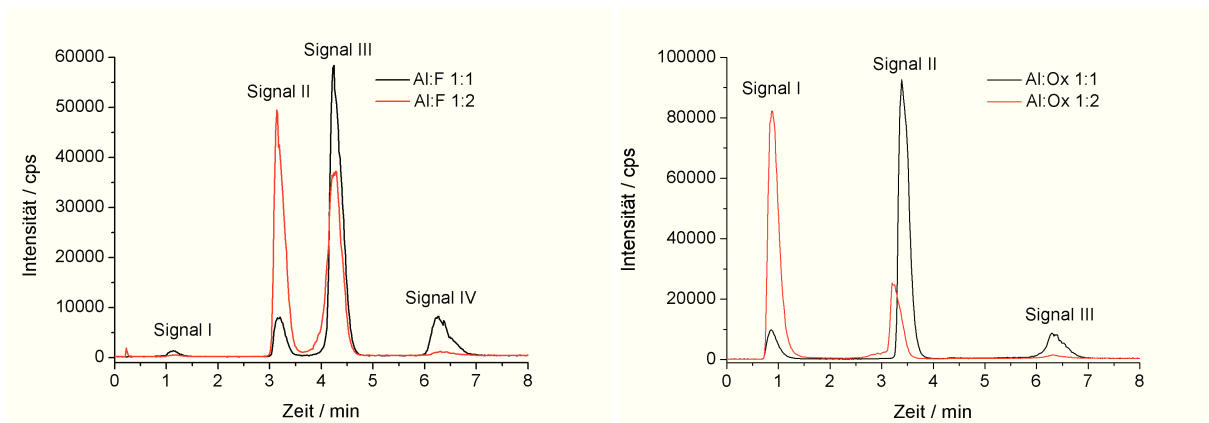


Abbildung 5.8: Chromatogramme der Al:F-Modelle bzw. Al:Ox-Modelle bei pH 3 gemessen mit der Kationenaustauschersäule MW02c und dem Gradientenprogramm KA05. Links: Al:F-Modelle, rechts: Al:Ox-Modelle.

Die Signale der beiden Modellsysteme können mit Hilfe eines Gradientenprogrammes gut getrennt werden, nur Signal II und III der Al:F-Modelle sind nicht ganz basisliniengetrennt. Signal IV der F- und Signal III der Ox-Modelle geben den Anteil an freien Aluminiumionen wieder. Bei Signal III (F) und Signal II (Ox) handelt es sich um den *mono*-Komplex, also $[AlF]^{2+}$ und $[AlOx]^+$. Signal II (F) und Signal I (Ox) entsprechen dem *di*-Komplex ($[AlF_2]^+$ und $Al[(Ox)_2]^-$). Signal I der F-Modelle ist nicht eindeutig identifizierbar, da die Vermutung,

dass es dem *tri*-Komplex entspricht, durch die Messungen nicht bestätigt wird. Signal I ist bei niedrigerem Fluoridgehalt größer als bei höherem, daher könnte es sich bei dem Signal um eine $[\text{Al}(\text{OH})_x]^\gamma$ -Spezies handeln.

Abbildung 5.9 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Speziesverteilung der Al:F- und Al:Ox-Modelle bei pH 3.

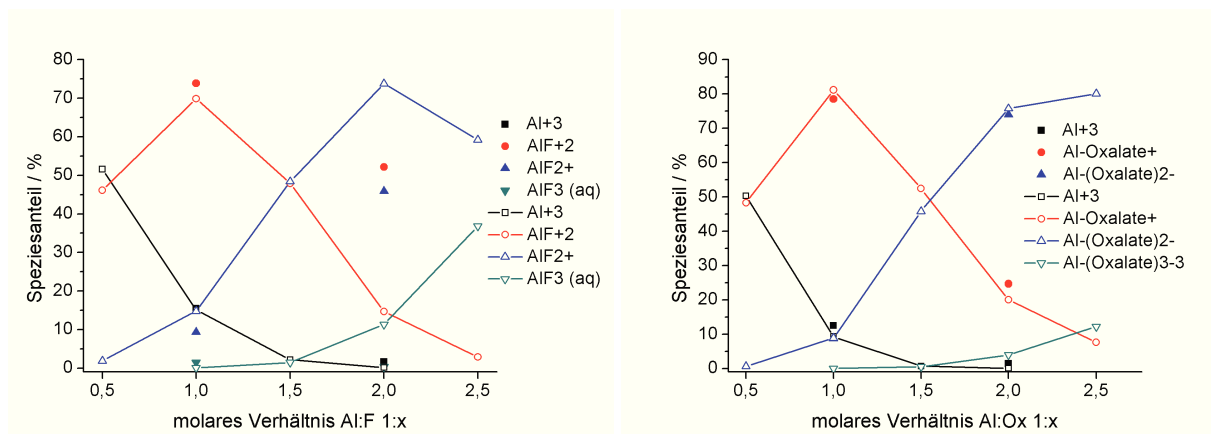


Abbildung 5.9: Vergleich der Speziesverteilungen der gemessenen und berechneten Al:F-Modelle bzw. Al:Ox-Modelle bei pH 3 (Verhältnis 1:1 und 1:2). Die vollen Symbole geben die Messwerte, die halben Symbole geben die berechneten Daten wieder. Säule MW02c und dem Gradientenprogramm KA05. Links: Al:F-Modelle, rechts: Al:Ox-Modelle.

Die gefundenen Daten stimmen gut mit den bekannten Speziesverteilungen, wie sie in der Dissertation von *G. Borrmann* gefunden worden sind, überein. Die Speziesverteilungen der Fluoridmodelle zeigen eine wesentlich größere Abweichung zu den berechneten Daten. Dies liegt an der stärkeren Speziesdesintegration, da die Inertheit von Komplexen mit einem ein-zähnigen Liganden niedrig ist. Die Speziesverteilungen der Oxalatmodelle stimmen sehr gut überein. Der zweizähnige Ligand ist beständiger gegenüber Speziesdesintegration während der chromatographischen Trennung. Es kann mit diesen Messungen gezeigt werden, dass die Kationenaustauschersäulen des Typs MW0x dafür geeignet sind Metallligandspezies zu trennen.

5.2.3 Komplexbildung von biogenen Aminen mit Al^{3+} und Cr^{3+}

Aufgrund der funktionellen Gruppen der biogenen Amine (BA), muss der pH-Wert im basischen liegen, damit die Amine als Komplexbildner fungieren können. Dann steht das freie Elektronenpaar am Stickstoff als Donor zur Verfügung. In Abbildung 5.10 sind UV/Vis-Messungen von Al:Norphenylephrin (NPE) 10:1 bei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Die beiden Messungen bei pH 6 zeigen fast keine Unterschiede (ebenso die nicht gezeigten Messungen bei pH 4 und 8), somit hat bei diesem pH-Wert die Zugabe eines zu komplexierenden Ions keinen Einfluss auf die Absorption des Norphenylephrins. Dagegen sind bei pH 10 deutliche Unterschiede zu sehen. Die breite Absorptionsbande bei 272 nm wird zu längeren Wellenlängen 291 nm verschoben, während bei 237 nm eine neue Bande sichtbar wird. Durch

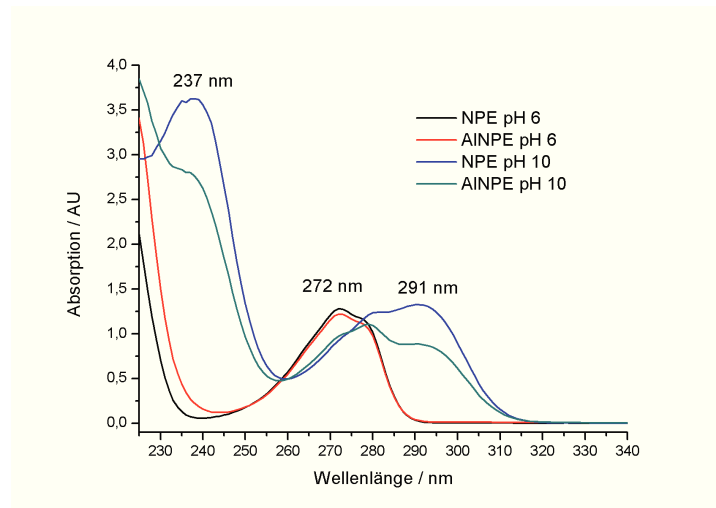


Abbildung 5.10: UV/Vis-Absorption eines Al:NPE-Modell bei verschiedenen pH-Werten.

das nun zur Verfügung stehende freie Elektronenpaar am Stickstoff werden die Banden des NPEs zu höheren Wellenlängen verschoben. Die beiden Banden bei 237 und 291 nm spiegeln den Gehalt an freien Liganden wieder, der bei Zugabe von Aluminium abnimmt, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das Aluminium komplexiert wird.

Die Norphenylephrinlösungen sind nach dem Ansetzen klar und färben sich mit der Zeit orange-braun, vor allem im basischen Milieu. Um die Säule nicht übermässig zu belasten, werden die Messungen bei einem Eluenten mit einem maximalen pH-Wert von 9 durchgeführt. Aufgrund des basischen pH-Wertes liegt Aluminium vielfach in polykernigen Komplexen vor, die nicht von der Säule eluiert werden. Die niedrigen Countraten geben somit nur einen kleinen Teil des Aluminiumgehalts wieder. In Abbildung 5.11 sind typische Chromatogramme der Al:BA-Modelle dargestellt.

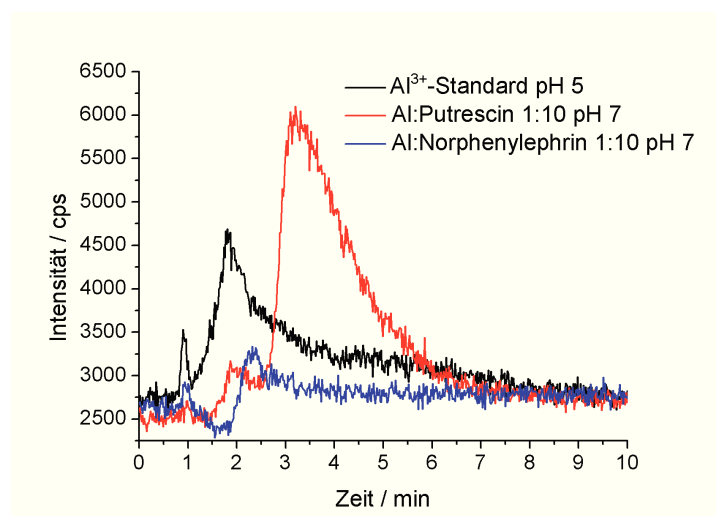


Abbildung 5.11: Al:NPE und Al:Put-Modelle gemessen mit $300 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ bei pH 9. Zum Vergleich ist ein 10 mg l^{-1} -Standard mit eingezeichnet. Säule: MW01a $10 \text{ cm} \times 4 \text{ mm}$.

Der hohe pH-Wert, der für die Komplexierung benötigt wird, ist für eine gute Speziesauftrennung unvorteilhaft. Als Beispiel wird die Speziesverteilung bei einem pH-Wert von 2 gezeigt. Dabei können die Amingruppen nicht als Ligand fungieren. Aber bei einigen Aminen treten trotzdem Komplexierungsreaktionen auf. In Abbildung 5.12 sind die Chromatogramme für die Al:BA- und die Cr:BA-Modelle zusammengefasst.

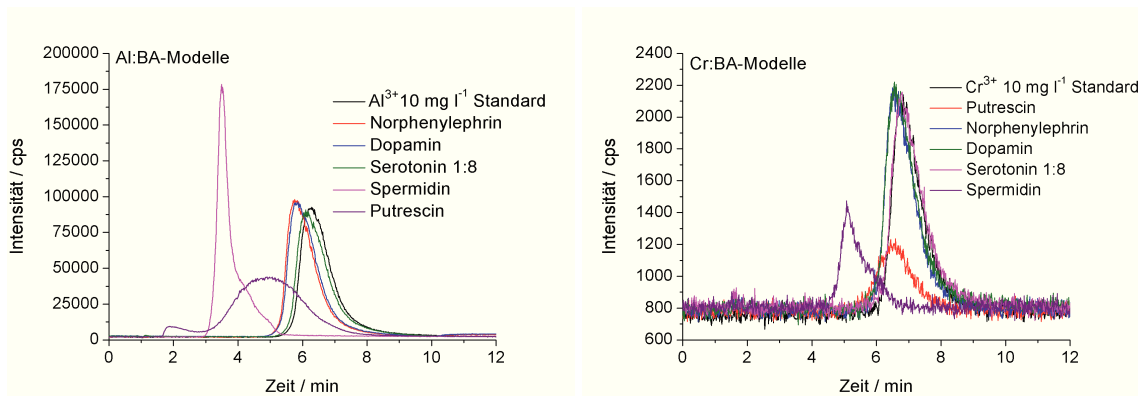


Abbildung 5.12: Links: Chromatogramme der Al-Modelle, rechts: Chromatogramme der Cr-Modelle. Die Modelle haben das Verhältnis Me:BA 1:10 bei einem pH-Wert von 2. Gemessen wird mit einem Eluenten von 300 mmol l⁻¹ HNO₃ und der Kationenaustauschersäule KS02_23.

Bei dem sauren pH-Wert werden die freien Metallionen vollständig von der Säule eluiert. Allerdings können die meisten biogenen Amine dabei keine Ligandenfunktion übernehmen. Putrescin und Spermidin zeigen sowohl mit Aluminium- als auch mit Chromionen ein Komplexsignal. Dies ist erstaunlich, da diese biogenen Amine ausschließlich Aminfunktionen enthalten.

Der Versuch Speziesverteilung von Metallionen mit biogenen Aminen als Liganden zu untersuchen, ergibt keine brauchbaren Ergebnisse. Da die biogenen Amine als funktionelle Gruppe Amine (pK_S-Werte im Basischen) besitzen, werden als nächstes Liganden untersucht, deren pK_S-Werte eher im sauren Bereich liegen.

5.2.4 Komplexbildung von Aminosäuren mit Cr³⁺

Für die kationische Trennung von Cr:Aminosäure-Modellen werden Modelllösungen mit einem Verhältnis von 1:2 (Cr zu Aminosäure) bei einem pH-Wert von 4 angesetzt. Die 20 proteinogenen Aminosäuren (AS) können in sieben Gruppen unterteilt werden, die sich in ihren Funktionalitäten der Seitengruppen unterscheiden. Aus jeder Gruppe wird eine Aminosäure ausgewählt. Es werden Alanin, Arginin, Glutaminsäure, Glycin, Phenylalanin, Prolin und Serin verwendet. Die Chromatogramme sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

Die Chromatogramme der unterschiedlichen Modelle sind sich sehr ähnlich. Signal III entspricht den freien Chromionen, während Signal II einem *mono*-CrAS-Komplex entspricht, die Retentionszeiten liegen zwischen 3,53 und 4,02 Minuten. Signal I gibt den Anteil am *di*-CrAS-Komplex wieder. Die Intensitäten der Signale hängen von der Art der Seitengruppe ab. So bilden Glutaminsäure und Alanin am häufigsten einen CrAS-Komplex. Glutaminsäure ver-

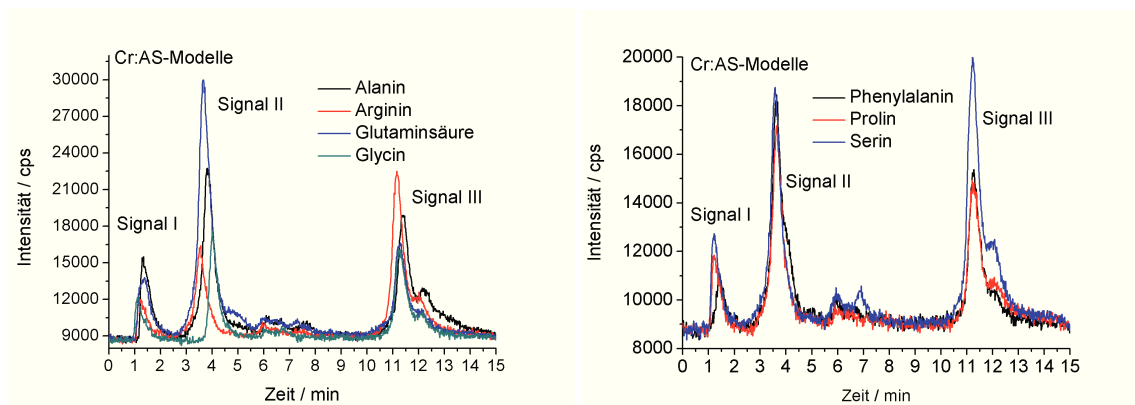


Abbildung 5.13: Chromatogramme der Cr:AS-Modelle 1:2 pH 4, links: Alanin, Arginin, Glutaminsäure und Glycin, rechts: Phenylalanin, Prolin und Serin. Gemessen wird mit dem Gradientenprogramm KA08501 und der Kationenaustauschersäule MW02b.

fügt über eine zweite Säurefunktion in der Seitenkette. Dies scheint besonders gut für die Ausbildung von Komplexen zu sein. Relativ schwach ist die Komplexbildung bei Arginin. Durch die zweite Aminfunktion wird der isoelektrische Punkt in den basischen Bereich verschoben, weshalb bei pH 4 eine für die Komplexbildung der Aminosäure ungünstige Form vorliegt. Es liegen zwei Ammoniumfunktionen vor, so dass die Aminosäure nach außen positiv geladen vorliegt und somit weniger gut mit dem positiven Metallion reagiert. Für die Trennung wird ein Gradientenprogramm benötigt, da die ersten beiden Signale ansonsten koeluierten, dies führt zu einem Artefakt in den Chromatogrammen bei einer Retentionszeit von 6 und 7 Minuten.

Damit die Aminfunktion auf jeden Fall deprotoniert vorliegt, werden die Modelle bei einem pH-Wert von 8 untersucht. Dabei fällt $\text{Cr}(\text{OH})_3$ als grüner Niederschlag in den Modelllösungen aus. Der Niederschlag wird vor den Messungen mit einem Filter ($45 \mu\text{m}$) abgetrennt. In Abbildung 5.14 sind die erhaltenen Chromatogramme zusammengefasst.

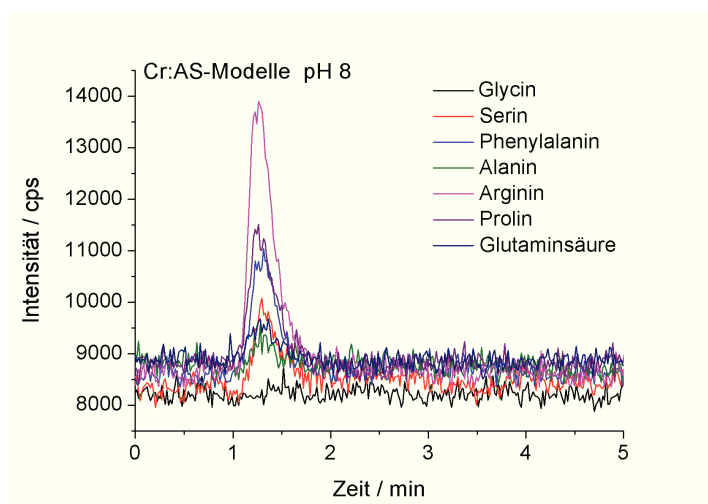


Abbildung 5.14: Chromatogramme der Cr:AS-Modelle 1:2 pH 8. Gemessen wird mit einer Eluentenkonzentration von $500 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ und der Kationenaustauschersäule MW02b.

Durch den abfiltrierten Niederschlag sind die Gesamtintegrale sehr gering. Bei dem hohen pH-Wert zeigt Arginin den größten Komplexspeziesanteil und damit die höchste thermodynamische Stabilität. Bei pH 8 hat Arginin zwei Aminfunktionen zur Komplexbildung, wodurch ein relativ stabiler Komplex gebildet werden kann. Bei den restlichen Aminosäuren ist die Tendenz Komplexe zu bilden wesentlich geringer. Glycin bildet überhaupt keinen Komplex. Zur genaueren Betrachtung der Cr-Aminosäure-Speziesverteilung ist der basische pH-Bereich ungeeignet, da die Chromionen hauptsächlich als Hydroxide gefällt werden. Somit werden im Weiteren nur Untersuchungen in saurem Milieu durchgeführt.

Um zu zeigen, dass sich in den Modelllösungen keine anionischen Komplexe ausbilden, werden die Modelllösungen über eine Anionenaustauschersäule charakterisiert. Die Messungen sind in Abbildung 5.15 zusammengefasst.

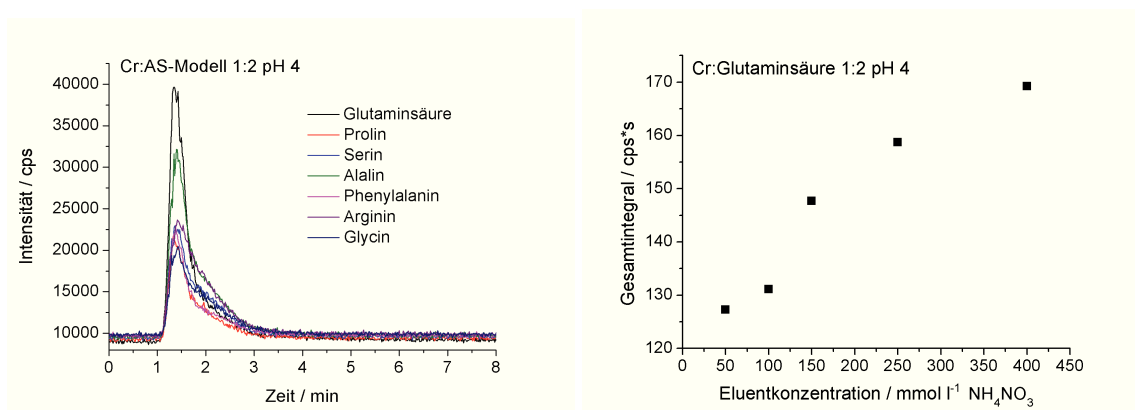


Abbildung 5.15: Links: Chromatogramme der Cr:AS-Modelle 1:2 pH 4. Gemessen wird mit einer Eluentenkonzentration von 200 mmol l⁻¹ NH₄NO₃ und der Anionenaustauschersäule StarIon A300. Rechts: Abhängigkeit des Gesamtintegrals von der Eluentenkonzentration.

Für alle Modelle wird ein Signal im Verdrängungsvolumen gefunden. Dabei zeigen Glutaminsäure und Alanin die größten Intensitäten, wie auch bei der kationischen Trennung zu sehen ist. Allerdings zeigt das Gesamtintegral eine starke Abhängigkeit von der Eluentenkonzentration. Somit werden Spezies in sehr niedrigen Konzentrationen, die nicht quantifiziert werden können, von der Säule retardiert. Bei höheren Eluentenkonzentrationen eluieren sie im Verdrängungsvolumen und werden somit detektierbar gemacht.

In Tabelle 5.3 sind die Gesamtintegrale der verschiedenen Trennungen und ihre Abweichungen von einem Chromionenstandard (10 mg l⁻¹ in 0,7%-iger HNO₃) zusammengefasst.

Die schlechteste Wiederfindung der Chromspezies ist bei den Messungen im basischen pH-Wert gegeben, was hauptsächlich an der Fällung von Hydroxidspezies liegt. Bei den Messungen im Säuren werden bei beiden Austauschermaterialien relativ große Abweichungen gefunden. Dies liegt zum größten Teil an Adsorptionseffekten von Chromionen an den Wänden der PE-Probengefäße.^[58,60] Ein weiteres Problem ist die Quantifizierung von Spezies mit sehr geringer Konzentration, die vom Rauschen des Untergrundes nicht unterschieden werden können und somit zu einem Minderbefund führen. Bei höheren Eluentenkonzentration eluie-

Tabelle 5.3: Vergleich der Gesamtintegrale bei verschiedenen Austauschermaterialien und pH-Werten.

	StarIon A300		MW02b		MW02b	
	pH 4 NH ₄ NO ₃ 200 mmol l ⁻¹	Abweichung zu 10 mg l ⁻¹ / %	pH 4 NH ₄ NO ₃ 340 mmol l ⁻¹	Abweichung zu 10 mg l ⁻¹ / %	pH 8 NH ₄ NO ₃ 500 mmol l ⁻¹	Abweichung zu 10 mg l ⁻¹ / %
	Integral / cps*s		Integral / cps*s		Integral / cps*s	
Glutaminsäure	89,78	45,63	120,38	27,10	2,32	98,60
Prolin	42,40	74,32	53,77	67,44	5,26	96,82
Serin	57,56	65,14	75,53	54,26	6,35	96,15
Alanin	82,27	50,17	96,12	41,79	1,39	99,16
Phenylalanin	43,32	73,76	61,60	62,70	5,20	96,85
Arginin	66,62	59,65	103,44	37,35	9,29	94,38
Glycin	49,08	70,28	71,47	56,72	0,00	100
Cr ³⁺ 10 mg l ⁻¹	-	-	165,12	-	-	-

ren alle Spezies im Verdrängungsvolumen und somit werden auch kleinste Speziesanteile mit erfasst.

Untersuchungen am Chrom-Glycin-Modell

Glycin ist als kleinste und achirale Aminosäure häufig Untersuchungsgegenstand in der Literatur, wie die Beispiele für Cr:Gly-Komplexe zeigen. ^[101, 102] Deshalb wird in dieser Arbeit das Chrom-Glycin-System genauer betrachtet. In Abbildung 5.16 sind die Chromatogramme von verschiedenen Cr:Gly-Modelllösungen dargestellt.

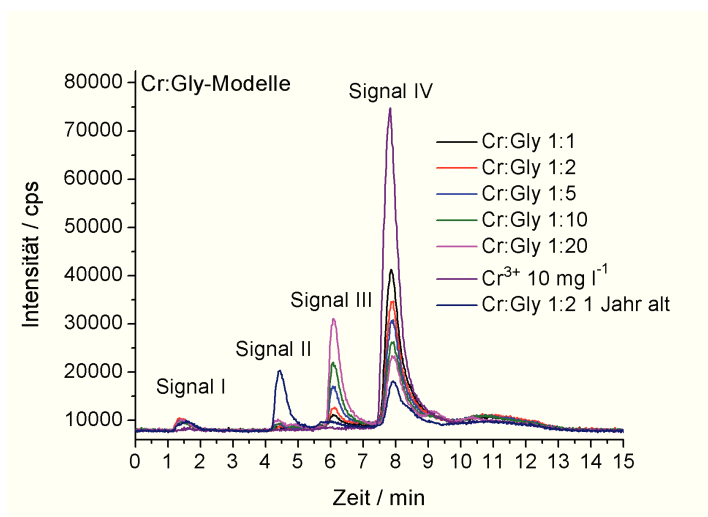


Abbildung 5.16: Chromatogramme der Cr:Gly-Modelle 1:1 bis 1:20 pH 4. Gemessen wird mit dem Gradientenprogramm KA0507V und der Kationenaustauschersäule MW02c.

Bei steigendem Glycingehalt nimmt der Anteil an freien Chromionen (Signal IV) stark ab. Im Gegenzug bilden sich [CrGly_x]^y-Komplexe aus. Zuerst wird der *mono*-Komplex (Signal III) gebildet und bei höheren Glycingehalten der *di*-Komplex (Signal II). Die Bildung des *di*-Komplexes erfolgt sehr langsam, da die wesentlich ältere Lösung den größten Anteil an

$[\text{CrGly}_2]^+$ enthält, obwohl das Verhältnis Cr zu Gly nur 1:2 beträgt. Die gemessenen Lösungen sind 13 Tage bzw. 1 Jahr alt. Somit nimmt die Kinetik starken Einfluss auf das Cr-Gly-System. Das Signal I im Verdrängungsvolumen ist nicht der ungeladene *tri*-Komplex, da keine Abhängigkeit der Konzentration dieser Spezies von dem Glycingehalt festgestellt werden kann. Für das Cr-Glycin-System ist die Darstellung des $\text{CrGly}_3(\text{aq})$ in der Literatur beschreiben.^[103] Zum Vergleich mit den Modelllösungen wird der Komplex nach der Vorschrift von *Bryan et al.* synthetisiert und untersucht. In Abbildung 5.17 ist die Messung des gelösten CrGly_3 -Komplexes mit einer Messung der Modelllösung Cr:Gly 1:2 pH 4 gezeigt.

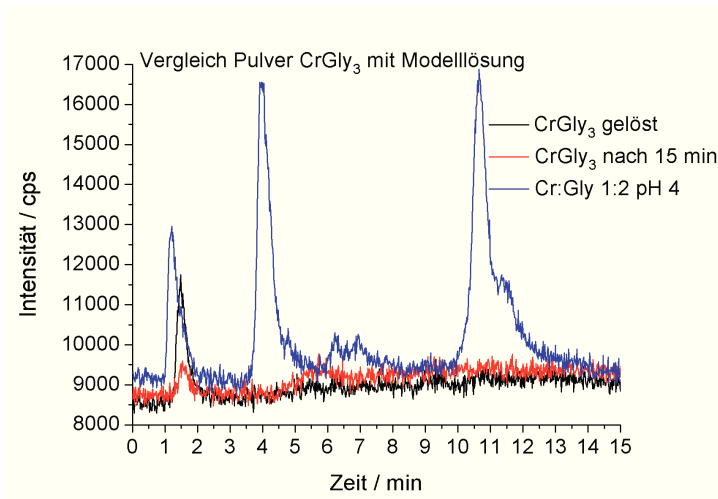


Abbildung 5.17: Vergleich der Chromatogramme des Cr:Gly-Modelles 1:2 pH 4 und dem gelösten Pulver des CrGly_3 -Komplexes. Gemessen werden die Proben mit dem Gradientenprogramm KA08501 und der Kationenaustauschersäule MW02b.

Das Signal des CrGly_3 -Komplexes kann keinem Signal der Modelllösung genau zugeordnet werden. Es eluiert kurz nach der Verdrängungsvolumen und sorgt damit für eine Schulter am Signal. Der Hauptteil des Signals macht wahrscheinlich eine anionische Spezies aus.

Der CrGly_3 -Komplex zersetzt sich unter Lagerung bei Raumtemperatur schnell. Schon nach 15 Minuten ist von der Spezies nur noch ein Bruchteil zu detektieren, während der Untergrund ansteigt. Somit scheint die Speziesdesintegration eine entscheidende Rolle in dem Cr:Gly-System zu spielen. Außerdem setzen sich die Komplexe relativ schnell wieder ab, weshalb eher von einer Suspension als von Lösung gesprochen werden kann.

Vergleich mit berechneten Speziesverteilungen

Für das Cr-Glycin-System sind die Stabilitätskonstanten der *mono*-, *di*- und *tri*-Komplexe bekannt ($\log K_{[\text{CrGly}]^{2+}} = 18,7$, $\log K_{[\text{CrGly}_2]^+} = 6,9$ und $\log K_{\text{CrGly}_3} = 5,7$). Mit Hilfe des Speziationsprogrammes MINTEQ können die Speziesverteilungen berechnet werden. Diese Werte werden mit den gemessenen Speziesverteilungen in Abbildung 5.18 verglichen.

Die Trends der berechneten Spezies werden auch bei den gemessenen Spezies gefunden. Allerdings wird bei den Chromionen ein Minderbefund festgestellt, der auf eine Adsorption von Chromionen hindeutet. Die Bildung der *mono*-Komplexe steigt nicht so stark an wie die

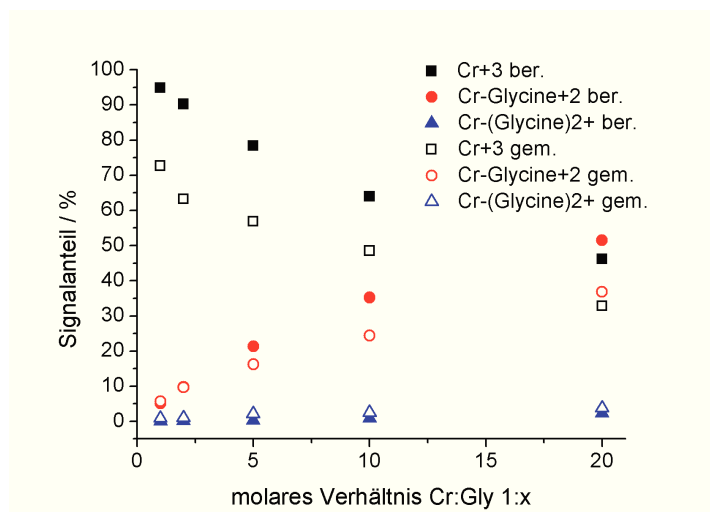


Abbildung 5.18: Vergleich der berechneten (volle Symbole) und gemessenen (halbe Symbole) Speziesverteilung des Cr-Glycin-Systems.

berechneten Komplexe. Dies liegt wahrscheinlich an der langsamen Komplexbildungskinetik des Chroms, wodurch das System noch nicht im Gleichgewicht vorliegt. ^[29]

In Tabelle 5.4 sind die literaturbekannten Stabilitätskonstanten von Chrom-Aminosäure-Komplexen zusammengefasst. Es wird sich auf jeweils ein Beispiel beschränkt, wenn mehrere vorhanden sind. Nur beim Glycin sind zwei verschiedene Quellen angegeben, um zu zeigen, wie unterschiedlich die Größenordnung der Konstanten sein kann. Da die Stabilitätskonstanten der entsprechenden Chromkomplexe nicht für alle Aminosäuren vorliegen oder starke Unterschiede aufweisen, wird eine neue Methode entwickelt, um aus den chromatographischen Daten die Stabilitätskonstanten zu erhalten.

Die meisten logK-Werte liegen für den *mono*-Komplex bei 8-9, für den *di*-Komplex bei 6-7 und für den *tri*-Komplex bei 5-6. Allerdings werden auch Werte für den *mono*-Komplexe von 18,7 (Glycin) und 22,7 (Glutaminsäure) gefunden.

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten aus den chromatographischen Daten der Cr:AS-Modelle erweist sich als schwierig, da hierbei mehrere Komplexgleichgewichte beachtet werden müssen. Deshalb wird auf ein einfacheres (nur ein Komplexsignal) und besser beschriebenes System zurückgegriffen.

Tabelle 5.4: Zusammenstellung der bekannten Stabilitätskonstanten von Cr-Aminosäure-Komplexen.

Aminosäure	Komplex	logK	Literatur	logK unbekannt
Glycin	ML	8,4	[104]	Asparagin
	ML ₂	6,4		Cystein
	ML ₃	5,7		Glutamin
	ML	18,7	[12]	Isoleucin
	ML ₂	6,9		Phenylalanin
	ML ₃	6		Prolin
Alanin	ML	8,6	[104]	Theorin
	ML ₂	6,6		Tryptophan
	ML ₃	5,6		Tyrosin
Serin	ML	8	[104]	
	ML ₂	6,2		
	ML ₃	5,2		
Glutaminsäure	ML	22,6	[12]	
Asparaginsäure	ML	7,7	[105]	
	ML ₂	5,9		
	ML ₃	4,9		
Valin	ML	8,3	[104]	
	ML ₂	6,4		
	ML ₃	5,4		
Methionin	ML	8,3	[104]	
	ML ₂	6,2		
	ML ₃	5,4		
Leucin	ML	8,8	[104]	
	ML ₂	6,8		
	ML ₃	5,9		
Lysin	ML	8,1	[104]	
	ML ₂	6,2		
	ML ₃	5,3		
Arginin	ML	8	[104]	
	ML ₂	6,1		
	ML ₃	5,2		
Histidin	ML	9,45	[106]	
	ML ₂	6,12		

5.2.5 Methodenentwicklung zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten mittels IC

Für das neue System wird EDTA (Ethylendiamintetraacetat) als Komplexbildner gewählt. EDTA verfügt über vier Carbonsäure- und zwei Aminfunktionen, wodurch es als sechszähliger Ligand fungieren kann. Die Bildung eines oktaedrischen Komplexes mit nur einem sechszähligen Liganden ist entropisch stark begünstigt, weshalb Metall-EDTA-Komplexe sehr stabil sind. Dabei nimmt die Stabilität der Komplexe mit steigender Ladung der Metalle zu. Die Metalle werden oktaedrisch vom Liganden umgeben und es bildet sich ausschließlich der *mono*-Komplex aus. Bei stark sauren oder basischen pH-Werten können protonierte Komplexe oder Komplexe mit Hydroxoliganden vorliegen. In den Modelllösungen der folgenden Messungen wird, wenn nicht anders angegeben, ein pH-Wert von 3 vorgelegt.

In der Literatur sind unterschiedliche Verfahren angegeben, um Stabilitätskonstanten von $[\text{MeEDTA}]^{x-}$ -Komplexen zu bestimmen. Als Ausgangspunkt für die Methodenentwicklung werden die Veröffentlichungen von *Beauchemin et al.* angesehen, die mit einer Kopplung von IC mit ICP-MS die Stabilitätskonstanten von $[\text{ZnEDTA}]^{2-}$ - bzw. $[\text{CdEDTA}]^{2-}$ bestimmt haben.^[32–34]

Zur Auswertung wird Gleichung 5.1 verwendet. Die Herleitung ist in Kapitel 3.4.1 angegeben.

$$\log K + n \log [\text{L}^{m-}] = \log \frac{[\text{MeL}^{n-m}]}{[\text{Me}^{n+}]} \quad (5.1)$$

Da bei den Messungen mit dem ICP-MS nur die Metallspezies detektiert werden können, wird die eingewogene Konzentration des freien Liganden und nicht die im Gleichgewicht vorliegende Konzentration aufgetragen. Auf die gleiche Art werden Cr:EDTA-Modelle (1:0,25-1:1) gemessen und entsprechend der Literatur aufgetragen (siehe Abbildung 5.19). Da es bei den freien Chromionen Minderbefunde gibt, wird mit der Komplexkonzentration die Differenz zur eingesetzten Konzentration an Chrom gebildet und für die Auftragung verwendet. Die erhaltene Regressionsgerade hat mit 2,18 einen viel zu geringen y-Achsenabschnitt, da dieser den Wert der Stabilitätskonstante $\log K_{[\text{CrEDTA}]^-} = 23,4$ entsprechen soll. Außerdem liegt die Steigung nicht um den erwarteten Wert von 1. Die Methode kann nicht auf dieses System übertragen werden, daher wird ein anderer Ansatz gewählt.

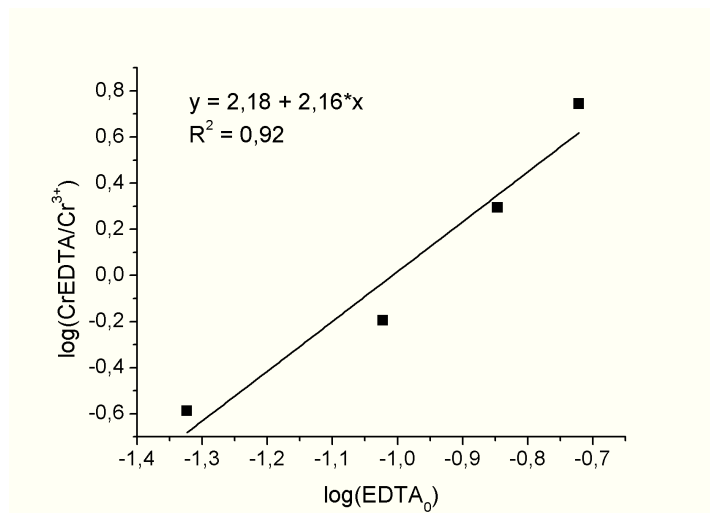


Abbildung 5.19: Auftragung der Messdaten des Cr:EDTA-Modelle nach der Methode von *Beauchemin et al.*

In der Biochemie wird oftmals der sogenannte *Scatchard*-Plot verwendet, um Stabilitätskonstanten von Proteinen und Agonisten zu bestimmen.^[73,107–110] Diese Methode kann zur Bestimmung der Konstanten von Me-Ligand-Komplexen angewendet werden. Dazu wird entweder die Konzentration des Zentralatoms oder des Liganden variiert. Dann wird der Quotient der Konzentration des Komplexes und der variierenden Komponente gebildet und gegen die Konzentration des Komplexes aufgetragen. Idealerweise können die Messpunkte linear angepasst werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wird die Stabilitätskonstante erhalten. Falls in dem Modell zwei Komplexe ausgebildet werden können, ergeben sich zwei Geraden. Teilweise werden die Werte normiert, dann wird der *Scatchard*-Parameter ν verwendet, siehe Gleichung 5.2.

$$\nu = \frac{[ML]}{[M_0]} \quad (5.2)$$

In Abbildung 5.20 sind zwei Beispiele aus der Literatur gezeigt. Die Auftragung erfolgt jeweils nach Gleichung 5.3. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wird die Stabilitätskonstante bestimmt.

$$\frac{[ML]}{[M]} = MBA * K - [ML] * K \quad (5.3)$$

mit MBA = maximale Bindungsmöglichkeit

Anstelle der Konzentration des freien Metallions kann die Konzentration des freien Liganden verwendet werden, je nachdem welche Größe variiert wird. Die linke Auftragung betrachtet nur einen Komplex, während bei der rechten Auftragung zwei Komplexe im System vorhanden sind.

Die gemessenen Daten eines Cr:EDTA-Modelles werden entsprechend der Publikationen aufgetragen (siehe Abbildung 5.21). Die Messdaten zeigen einen positiven Anstieg mit Zunahme der Konzentration des Komplexes, allerdings streuen die Werte sehr stark, weshalb eine lineare Regression mit einem zu großen Fehler behaftet ist. Bei den Veröffentlichungen wird die zu variierende Komponente im Überschuss hinzugefügt, weil Komplexe mit wesentlich niedrige-

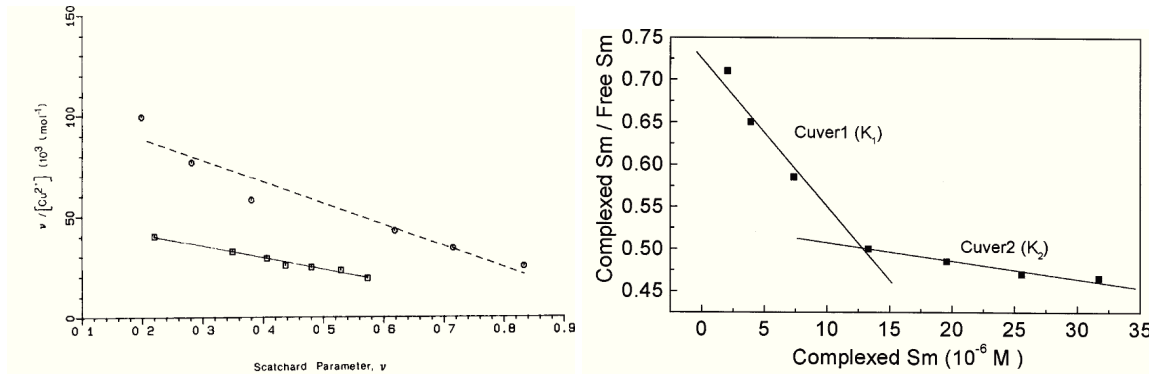


Abbildung 5.20: Scatchard-Auftragungen zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten. Links: Modellsystem Cu^{2+} und Citronensäure bei pH 6,2 und 7,0.^[108] Rechts: Modellsystem Sm^{3+} und Fulvinsäuren.^[107]

ren Stabilitätskonstanten ($\log K = 4\text{--}10$) untersucht werden und für eine vollständige Komplexierung einer Komponente die zweite im großen Überschuss vorhanden sein muss. Somit ist diese Methode nicht für die Bestimmung von sehr großen Stabilitätskonstanten geeignet.

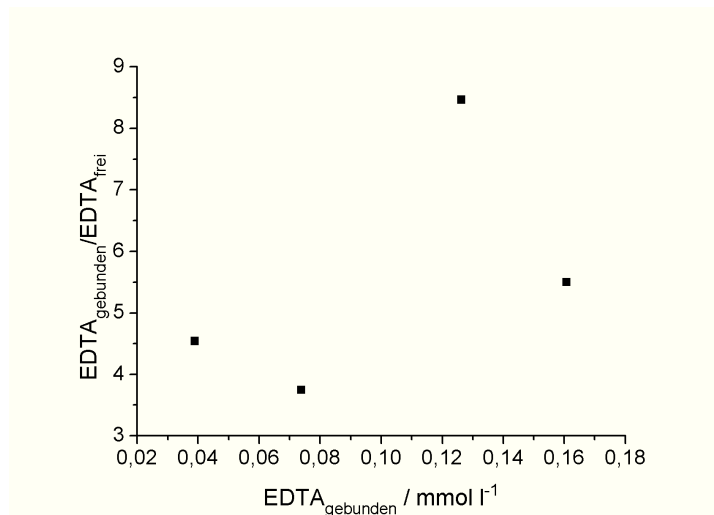


Abbildung 5.21: Scatchard-Auftragung zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten. Auftragung der Messdaten der Cr:EDTA-Modelle.

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten ist die Verwendung von konkurrierenden Gleichgewichten. Dabei wird ein zweites Metallion zu den Modellen gegeben. Abhängig von der Stabilität der $[\text{MeEDTA}]^{x-}$ -Komplexe werden unterschiedliche Konzentrationen an Komplexen gefunden. Ist die Stabilitätskonstante eines Gleichgewichtes bekannt, kann eine unbekannte Größe (in diesem Fall die freie Ligandenkonzentration) berechnet bzw. eliminiert werden und für die Bestimmung der zweiten, unbekannten Stabilitätskonstante herangezogen werden. Für die Auswertung der Messdaten wird der Ansatz von *Wu et al.*^[79] gewählt und an die verwendeten Modellsysteme angepasst.

Die Konkurrenzreaktion zwischen den beiden Metallionen (Me_1 und Me_2) um den Liganden kann folgendermaßen geschrieben werden, siehe Gleichung 5.4



Für diese Reaktion kann entsprechend dem Massenwirkungsgesetz eine Stabilitätskonstante beschrieben werden, siehe Gleichung 5.5. Der Zusammenhang zwischen der Stabilitätskonstante für die Gesamtreaktion und die beiden Einzelreaktionen ist dargestellt.

$$K = \frac{[\text{Me}_2\text{EDTA}^-] * [\text{Me}_1^{3+}]}{[\text{Me}_1\text{EDTA}^-] * [\text{Me}_2^{3+}]} = \frac{K_2}{K_1} \quad (5.5)$$

Die eckigen Klammern beziehen sich hierbei auf die Konzentration der entsprechenden Spezies. Die Komplexklammern werden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Zur Berechnung der Daten werden weitere Gleichung benötigt, wie die Gleichungen über die Verteilung der Metall- und Ligandenspezies, siehe Gleichungen 5.6, 5.7 und 5.8.

$$[\text{Me}_1^{3+}] = [\text{Me}_0^{3+}] - [\text{Me}_1\text{EDTA}^-] \quad (5.6)$$

$$[\text{Me}_2^{3+}] = [\text{Me}_0^{3+}] - [\text{Me}_2\text{EDTA}^-] \quad (5.7)$$

$$[\text{EDTA}_0^{4-}] = [\text{Me}_1\text{EDTA}^-] + [\text{Me}_2\text{EDTA}^-] + [\text{EDTA}^{4-}] \quad (5.8)$$

Der Index 0 bezieht sich auf die Ausgangskonzentration. Bei den Ausgangskonzentrationen der Metallionen muss nicht zwischen Metall1 und Metall2 unterschieden werden, da sie im molaren Verhältnis 1 zu 1 in den Modellen vorliegen.

Gleichungen 5.6 und 5.7 werden in Gleichung 5.5 eingesetzt, dies ergibt Gleichung 5.9.

$$K = \frac{[\text{Me}_2\text{EDTA}^-] * ([\text{Me}_0^{3+}] - [\text{Me}_1\text{EDTA}^-])}{[\text{Me}_1\text{EDTA}^-] * ([\text{Me}_0^{3+}] - [\text{Me}_2\text{EDTA}^-])} \quad (5.9)$$

Da die Modelllösungen im Ligandenunterschuss angesetzt werden, ist die freie Ligandenkonzentration $[\text{EDTA}^{4-}]$ verschwindend gering und kann gleich null gesetzt werden. Gleichung 5.8 wird nach Gleichung 5.10 umgeformt und in Gleichung 5.9 eingesetzt.

$$[\text{Me}_2\text{EDTA}^-] = [\text{EDTA}_0^{4-}] - [\text{Me}_1\text{EDTA}^-] \quad (5.10)$$

$$K = \frac{([\text{EDTA}_0^{4-}] - [\text{Me}_1\text{EDTA}^-]) * ([\text{Me}_0^{3+}] - [\text{Me}_1\text{EDTA}^-])}{[\text{Me}_1\text{EDTA}^-] * ([\text{Me}_0^{3+}] - [\text{EDTA}_0^{4-}] + [\text{Me}_1\text{EDTA}^-])} \quad (5.11)$$

In dieser Gleichung sind nur noch die eingesetzten Metall- und Ligandienkonzentrationen, die Konzentration der Metall1-Komplexspezies und die beiden Stabilitätskonstanten enthalten. Gleichung 5.11 wird nach $[\text{Me}_1\text{EDTA}^-]$ umgeformt, so dass die durch Variation der Stabilitätskonstanten die gemessenen Spezieskonzentrationen angepasst werden können.

$$[\text{Me}_1\text{EDTA}^-] = \frac{1}{2 - 2K} \left([\text{EDTA}_0^{4-}] - K[\text{EDTA}_0^{4-}] + [\text{Me}_0^{3+}] + K[\text{Me}_0^{3+}] \right. \\ \left. \pm \sqrt{(-4 + 4K)[\text{Me}_0^{3+}][\text{EDTA}_0^{4-}] +} \right. \\ \left. (K[\text{EDTA}_0^{4-}] - [\text{EDTA}_0^{4-}] - [\text{Me}_0^{3+}] - K[\text{Me}_0^{3+}])^2 \right) \quad (5.12)$$

Für die Auswertung der Daten hat nur das Minus vor der Klammer einen Sinn, da bei Addition der Klammer negative Konzentrationen erhalten werden. Mit Hilfe von Gleichung 5.12 können die gemessenen Komplexkonzentrationen angefitet werden. Dazu muss die zweite Stabilitätskonstante bekannt sein. Die Anpassung an die Messdaten wird mit dem Programm *Microsoft Excel* mit dem Makro Solver durchgeführt. Dazu wird die Differenz zwischen den gemessenen und gefitteten Daten gebildet und mit Hilfe des Solvers minimiert. Diese Art der Auswertung wird auf alle untersuchten Modellsysteme im Folgenden angewendet.

5.2.6 Bestimmung von Stabilitätskonstanten an $\text{Me}_1:\text{Me}_2:\text{EDTA}$ -Modellen

Fe:In:EDTA-Modell

Für die Messungen werden Fe:In:EDTA-Modelle im Bereich der molaren Verhältnisse von 1:1:0,25 bis 1:1:2 angesetzt, damit der Ligand im Unterschuss vorliegt und beide Metallionen als Konkurrenten auftreten. Die Lösungen besitzen einen pH-Wert von 3, um die Hydroxidbildung zu minimieren. In Abbildung 5.22 sind zwei der Chromatogramme dargestellt, einmal der transiente Scan der Eisenlinie und einmal der transiente Scan der Indiumlinie.

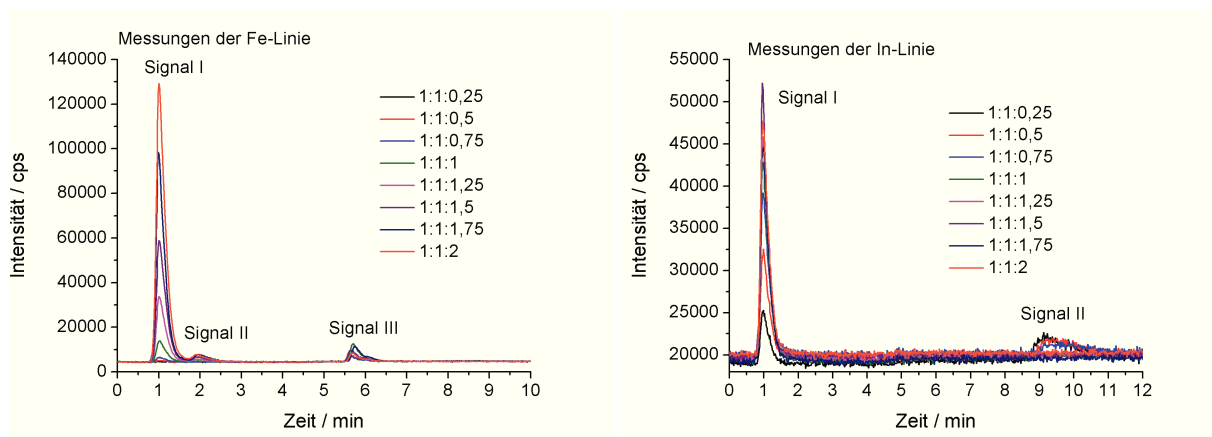


Abbildung 5.22: Chromatogramme der Fe:In:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B, links: Fe-Linie, rechts: In-Linie.

Die Stabilitätskonstanten der $[\text{MeEDTA}]^-$ -Komplexe betragen $\log K_{[\text{FeEDTA}]^-} = 25,1$ und $\log K_{[\text{InEDTA}]^-} = 27,46$. Der Indiumkomplex hat eine um mehr als zwei Größenordnungen höhere Stabilitätskonstante als der Eisenkomplex und sollte somit eine wesentlich höhere Konzentration in den Modelllösungen aufweisen als der Eisenkomplex, wenn der Ligand im Unterschuss vorliegt. Die EDTA-Komplexe sind negativ geladen und eluieren deshalb im Durchflussvolumen. Mit steigendem EDTA-Gehalt werden steigende Komplexsignale

(Signal I) detektiert, während die freien Metallionen abnehmen (Signal III (Fe), Signal II (In)). Dabei ist gut zu erkennen, dass der $[\text{InEDTA}]^-$ -Komplex wesentlich stabiler als der $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplex ist. Der $[\text{InEDTA}]^-$ -Komplex ist in allen Modellen detektierbar, während der $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplex hauptsächlich ab einem Verhältnis von 1:1:1 erkennbar ist. Dies macht die Auswertung der $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexe teilweise schwierig, da sie aufgrund der geringen Konzentration schlecht vom Untergrund unterschieden werden können.

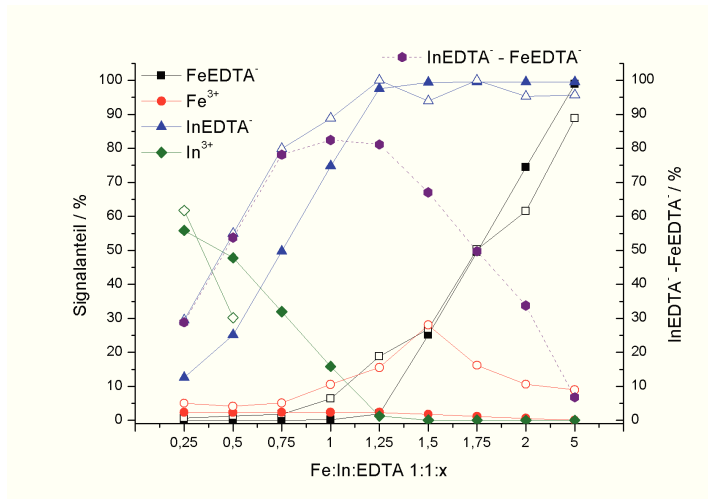


Abbildung 5.23: Auftragung der gemessenen (halbe Symbole) und der berechneten (volle Symbole) Speziesverteilungen. Differenzbildung der Komplexspezies aufgeführt zur Bestimmung der Stöchiometrie des Indiumkomplexes.

An dieser Stelle werden beispielhaft die Messdaten mit den berechneten Speziesverteilungen verglichen. Die Berechnung wird mit dem Speziationsprogramm MINTEQ durchgeführt. Da nicht für alle untersuchten Metalle die benötigten Stabilitätskonstanten zur Verfügung stehen, wird bei den folgenden Modellen auf diese Darstellung verzichtet. Durch Bildung der Differenz zwischen den beiden Komplexspezies kann auf die Stöchiometrie des stärkeren Komplexes geschlossen werden. Dabei handelt es sich um eine Abwandlung der Job's Methode, die auch die Methode der kontinuierlichen Variation genannt wird. Dabei wird ein Parameter (hier die Konzentration des Liganden) variiert und die Auswirkungen auf das System gemessen.^[111,112] In Abbildung 5.23 sind die gemessenen (halbe Symbole) und berechneten (volle Symbole) Daten, sowie die Differenz der gemessenen Komplexspezies aufgetragen. Der Verlauf der berechneten und gemessenen Speziesverteilungen stimmen gut überein. Bei den freien Ionen ergeben sich größere Unterschiede. Das Maximum der Komplexspeziesdifferenz liegt bei einem molaren Verhältnis von 1:1:1, was für den zu erwartenden 1:1-Komplex aus Indium und EDTA spricht.

Zur Auswertung werden die gemessenen und die simulierten Komplexkonzentrationen gegen die Anfangskonzentration des Liganden aufgetragen (siehe Abbildung 5.24).

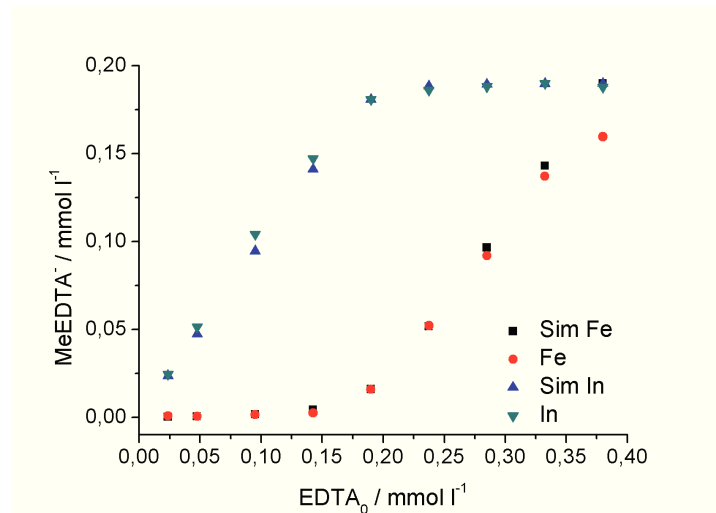


Abbildung 5.24: Komplexkonzentrationen der Fe:In:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Bei der Simulation wird eine Stabilitätskonstante vorgegeben und die zweite mit Hilfe von Gleichung 5.12 und der Solverfunktion des Programmes Microsoft Excel berechnet, bzw. die kleinste Abweichung zwischen den Daten bestimmt. In diesem Fall ergibt sich für $\log K_{[FeEDTA]^-} = 25,39 (0,62)$ und für $\log K_{[InEDTA]^-} = 27,69 (0,03)$. Die Werte stimmen gut mit den Literaturwerten überein, die Werte in den Klammern geben die Summe der absoluten Abweichungen der simulierten Daten von den Messdaten an.

Die Modelllösungen werden ebenfalls mit einem pH-Wert von 2 angesetzt und untersucht. In Abbildung 5.25 sind die erhaltenen Chromatogramme dargestellt.

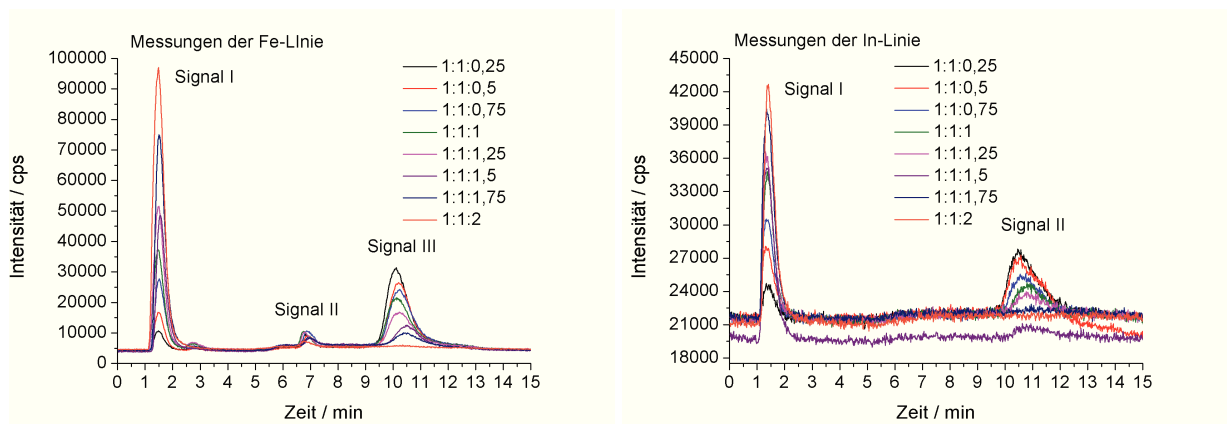


Abbildung 5.25: Chromatogramme der Fe:In:EDTA-Modelle pH 2. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Fe-Linie, rechts: In-Linie.

Bei Betrachtung der Chromatogramme fällt auf, dass Fe ein stärkerer Komplexpartner für das EDTA ist als bei pH 3. Dies lässt sich dadurch erklären, dass weniger Hydroxokomplexe gebildet werden und somit die Eisenionen frei vorliegen. Dies kann anhand von Signal III bestätigt werden, da bei pH 2 die freien Eisenionen detektierbar sind.

Die Auswertung wird analog zu den Messungen bei pH 3 durchgeführt und das Ergebnis ist in Abbildung 5.26 zu sehen.

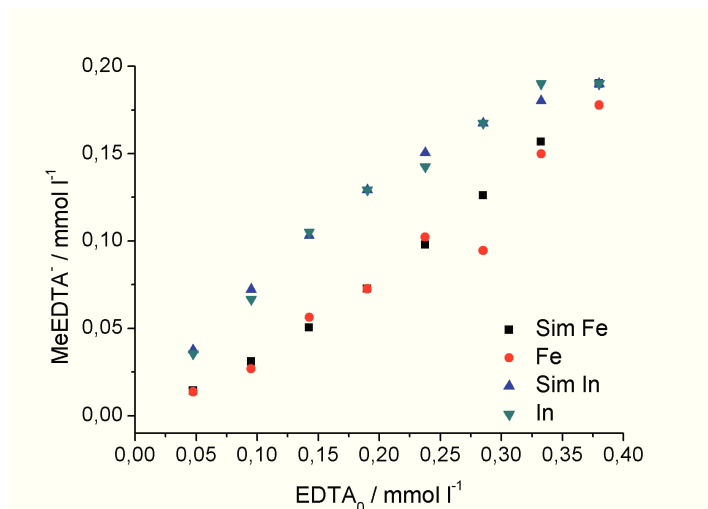


Abbildung 5.26: Komplexkonzentrationen der Fe:In:EDTA-Modelle pH 2 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die Simulation der Komplexkonzentrationen ergibt $\log K_{[FeEDTA]^-} = 27,04$ (0,07) und für $\log K_{[InEDTA]^-} = 25,75$ (0,03). Indium ist damit bei pH 2 noch der stärkere Komplexpartner, der Abstand zum Eisen wird aber deutlich geringer. Somit scheint die Stabilitätskonstante für $[FeEDTA]^-$ im leicht sauren Milieu bestimmt worden zu sein. Die freie Eisenionenkonzentration ist stark abhängig vom pH-Wert, da sich teilweise stabile Hydroxidspezies ausbilden. Dies kann eine Erklärung für die stark schwankenden Werte aus der Literatur (siehe Tabelle 2.2) sein.

Die gleichen Messungen werden für den pH-Wert 4 durchgeführt. In Abbildung 5.27 sind die Chromatogramme dargestellt.

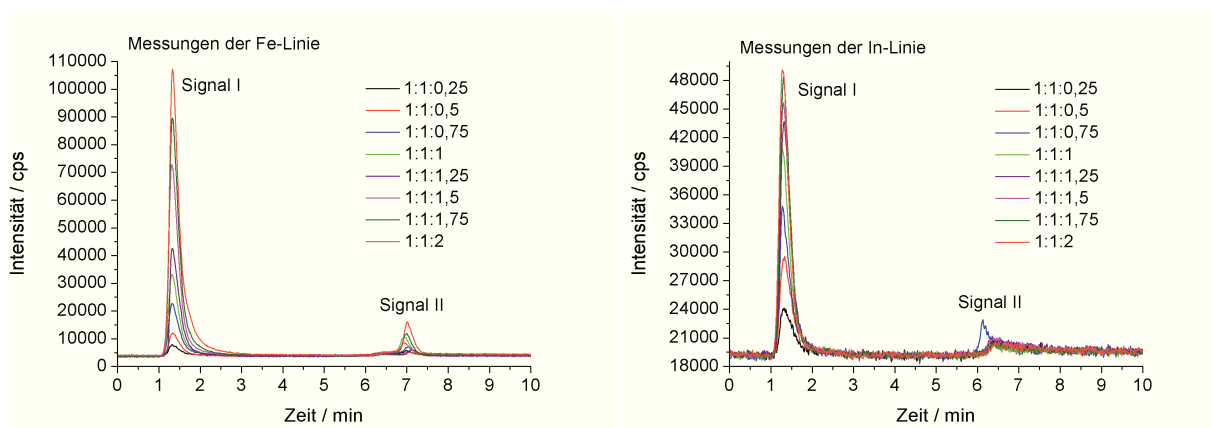


Abbildung 5.27: Chromatogramme der Fe:In:EDTA-Modelle pH 4. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Fe-Linie, rechts: In-Linie.

Die Auswertung der Messdaten wird analog zu den oben gezeigten Verfahren durchgeführt. Die Messdaten mit den simulierten Daten sind in Abbildung 5.28 aufgeführt.

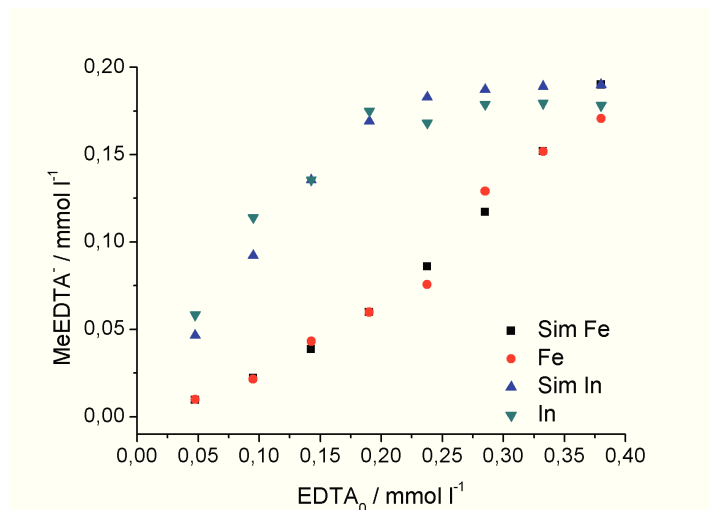


Abbildung 5.28: Komplexkonzentrationen der Fe:In:EDTA-Modelle pH 4 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Aus den Daten ergeben sich folgende Stabilitätskonstanten $\log K_{[FeEDTA]^-} = 26,78 (0,05)$ und für $\log K_{[InEDTA]^-} = 26,91 (0,08)$. Bei diesem Modell ist die Bestimmung der Gesamtintegrale kompliziert, da ein großer Anteil der Eisenionen als Hydroxide gebunden ist und schlecht detektiert werden kann. Beim Indium ist der Einfluss des pH-Wertes auf die Speziesverteilung wesentlich geringer. Der Anstieg der Komplexspezies ist zum Teil auf die geringere Komplexierung der Eisenionen zurückzuführen. In Abbildung 5.29 sind die berechneten Speziesverteilungen für die drei pH-Werte (pH 2, pH 3 und pH 4) aufgetragen.

Aus den erhaltenen Daten können Aussagen über die Stöchiometrie der Komplexe gewonnen werden.

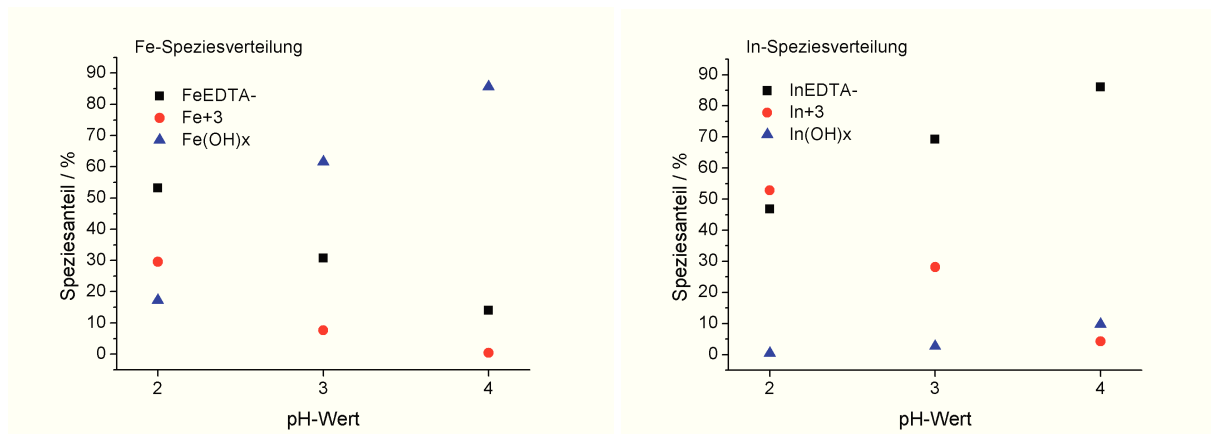


Abbildung 5.29: Berechnung der Speziesverteilung des Fe:In:EDTA-Modells 1:1:1 mit variierenden pH-Wert. Die Berechnung wird mit dem Speziationsprogramm MINTEQ durchgeführt. Links: Berechnung der Fe-Speziesverteilung, rechts: Berechnung der In-Speziesverteilung.

Die MeEDTA- und MeHEDTA_{aq}-Komplexe werden als eine Spezies behandelt, da sie chromatographisch nicht getrennt werden können. Bei Betrachtung der Speziesverteilungen fällt auf, dass die Summe der Eisenhydroxide (als Fe(OH)_x zusammengefasst) im gleichen Maße ansteigen wie die [InEDTA]⁻-Spezies. Der Anstieg der In(OH)_x-Komplexe ist sehr schwach.

Je höher der pH-Wert ist, desto schlechter können die Eisenionen als Konkurrent gegen die Indiumionen bestehen. Somit sollte bei den bestimmten Stabilitätskonstanten auf den pH-Wert der Messlösungen geachtet werden. Allerdings klärt dies nicht, warum bei pH 4 die Stabilitätskonstante für den Eisenkomplex wieder ansteigt und die für den Indiumkomplex absinkt.

Fe:Cr:EDTA-Modell

Für das Fe:Cr:EDTA-System werden die Modelle im Verhältnisbereich 1:1:0,25-1 im geringeren Abstand angesetzt, zwei der Lösungen (1:1:1 und 1:1:2) sind 4 Monate alt. Es wird ein pH-Wert von 3 eingestellt und die Lösungen werden vor den Messungen bei 65 °C im Trockenschrank gelagert, da sich der $[\text{CrEDTA}]^-$ -Komplex sehr langsam bildet. In Abbildung 5.30 sind die Chromatogramme einer Messreihe zusammengefasst.

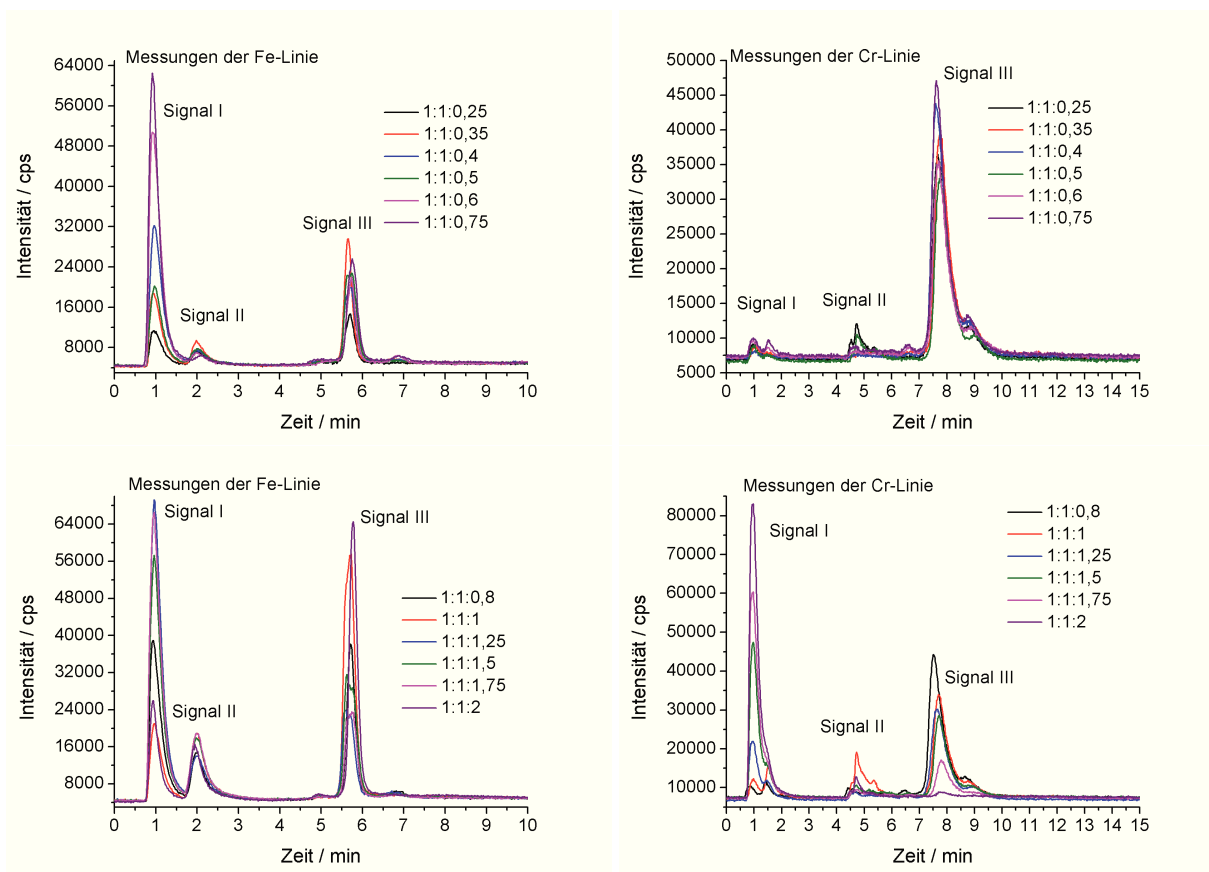


Abbildung 5.30: Chromatogramme der Fe:Cr:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B, links: Fe-Linie, rechts: Cr-Linie.

Bei diesen Messungen ist Eisen der stärkere Koordinationspartner als Chrom. Dementsprechend wird bei niedrigen EDTA-Konzentrationen hauptsächlich $[\text{FeEDTA}]^-$ (Signal I) detektiert. Auffällig bei den Eisenmessungen ist, dass die beiden älteren Lösungen (1:1:1 und 1:1:2) ein niedrigeres Komplexsignal und dafür ein größeres Signal der freien Ionen (Signal III) zeigen als erwartet. Dies hängt mit dem photolytischen Abbau des $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexes

zusammen, wie in Kapitel 2.4.1 genauer beschrieben wird. Die Auswertung der Messdaten ist in Abbildung 5.31 dargestellt.

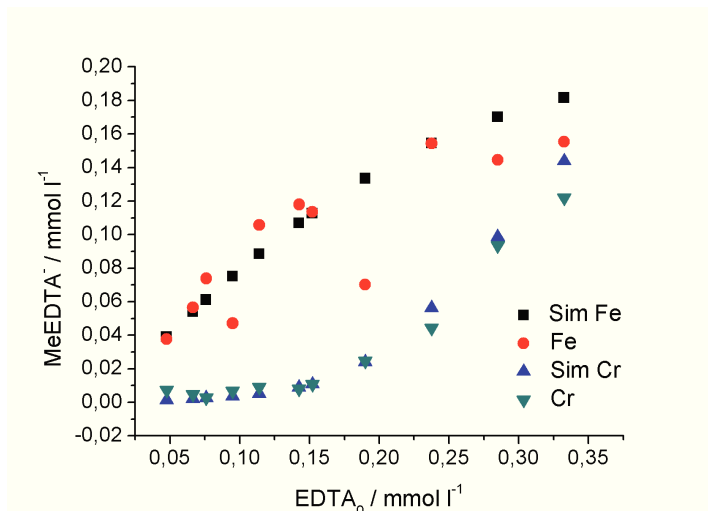


Abbildung 5.31: Komplekonzentrationen der Fe:Cr:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die angepassten Stabilitätskonstanten betragen $\log K_{[CrEDTA]^-} = 23,42$ (0,06) und für $\log K_{[FeEDTA]^-} = 24,15$ (0,19). Der Wert für den Chromkomplex stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein, während der Eisenwert eine Größenordnung zu niedrig liegt.

Fe:Sc:EDTA-Modell

Im Folgenden wird das Fe:Sc:EDTA-Modellsystem beschrieben. Dazu werden zuerst die Modelle bei einem pH-Wert von 3 untersucht. Scandium ist bei dieser Kombination der stärkere Komplexierungspartner und zeigt damit die höheren Komplekonzentrationen (Signal I). Da die Stabilitätskonstanten sehr ähnlich sind ($\log K_{[FeEDTA]^-} = 25,1$ und $\log K_{[ScEDTA]^-} = 25,66$) fällt der Unterschied nicht so stark aus, wie bei den anderen Modellen. In Abbildung 5.32 sind die Chromatogramme der gemessenen Modelllösungen zusammengefasst.

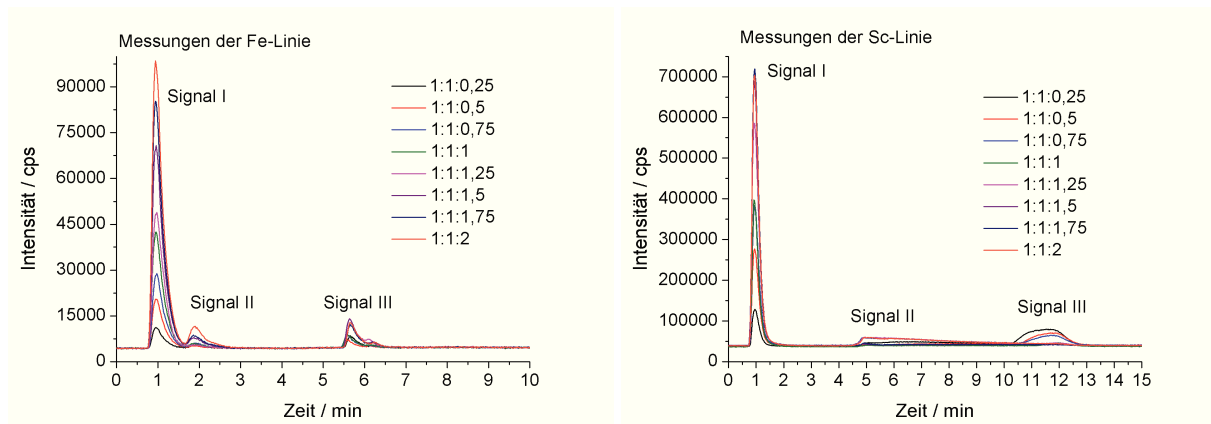


Abbildung 5.32: Chromatogramme der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Fe-Linie, rechts: Sc-Linie.

Die Auswertung der Daten erfolgt wie zuvor gezeigt. In Abbildung 5.33 ist die Auftragung der Messpunkte und der simulierten Daten dargestellt.

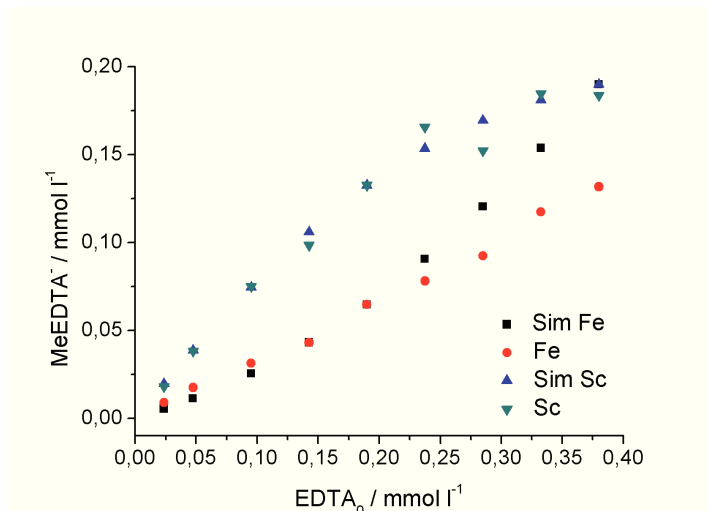


Abbildung 5.33: Komplexkonzentrationen der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Für die Stabilitätskonstanten ergeben sich $\log K_{[FeEDTA]^-} = 25,09$ (0,15) und für $\log K_{[ScEDTA]^-} = 25,83$ (0,05). Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literatordaten.

Das Fe:Sc:EDTA-System wird ebenfalls bei pH 2 untersucht. In Abbildung 5.34 sind die gemessenen Chromatogramme zusammengestellt.

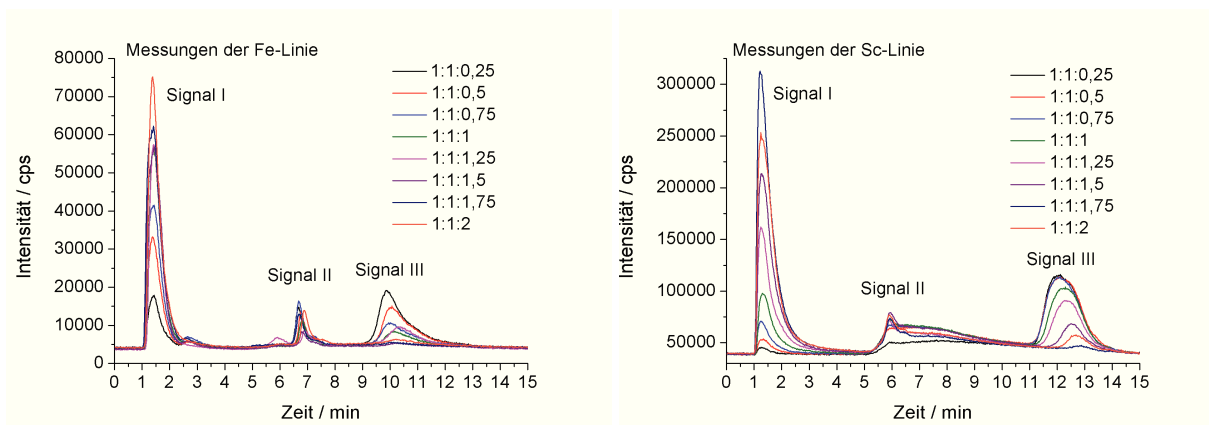


Abbildung 5.34: Chromatogramme der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 2. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Fe-Linie, rechts: Sc-Linie.

Wie bereits bei den Fe:In:EDTA-Modellen, werden die Eisenionen stärker komplexiert als bei pH 3. Diesmal ändert sich die Reihenfolge der Stabilitätskonstanten, der Eisenkomplex (Signal I) kommt prozentual häufiger vor als der Scandiumkomplex (Signal I). Die Auftragung der Messwerte wird wie zuvor durchgeführt und ist in Abbildung 5.35 gezeigt.

Dadurch, dass Eisen der stärkere Komplexierungspartner ist, liegen die Daten in der Abbildung oberhalb der Scandiumdaten. Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[FeEDTA]^-} = 26,55$ (0,08) und $\log K_{[ScEDTA]^-} = 23,73$ (0,09). Auch in diesem Modellsystem erhöht sich das

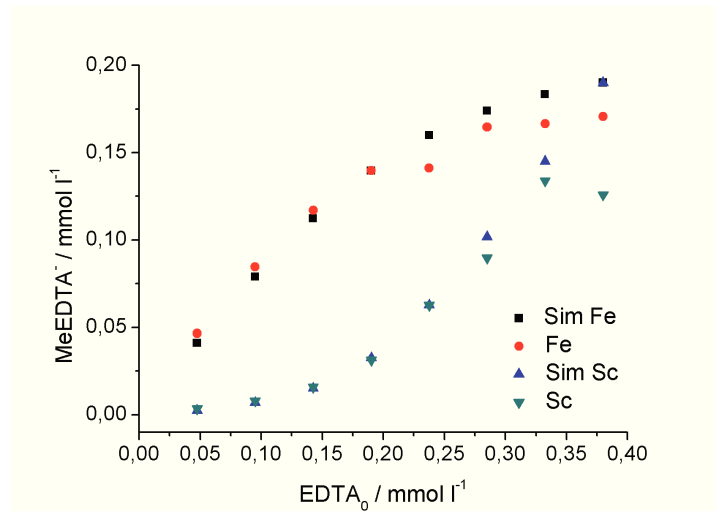


Abbildung 5.35: Komplexkonzentrationen der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 2 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Komplexierungsvermögen von Eisenionen bei der Änderung von einer pH-Einheit. Dies liegt hauptsächlich an der Bildung von stabilen Eisenhydroxokomplexen, die die Bildung von $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexen behindern. Bei pH 2 liegen deutlich weniger Hydroxokomplexe vor. Für weitere Untersuchungen der Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten vom pH-Wert werden auch Modelle bei pH 4 gemessen. In Abbildung 5.36 sind die Chromatogramme der Messungen bei pH 4 dargestellt. Bei diesem pH-Wert ist Scandium der stärkere Komplexpart-

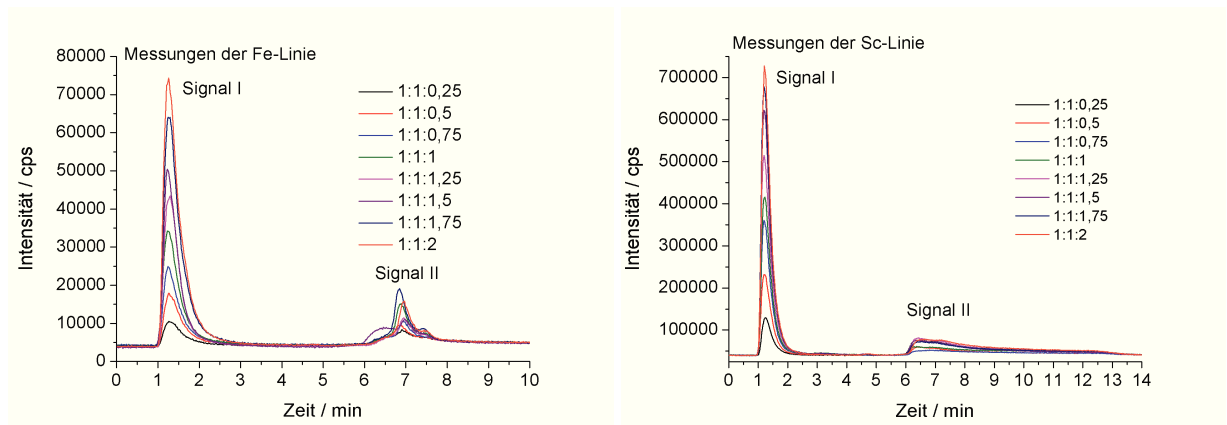


Abbildung 5.36: Chromatogramme der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 4. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Fe-Linie, rechts: Sc-Linie.

ner. Die Auswertung wird wie bei den niedrigeren pH-Werten durchgeführt (siehe Abbildung 5.37).

Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[\text{FeEDTA}]^-} = 25,44$ (0,09) und $\log K_{[\text{ScEDTA}]^-} = 25,60$ (0,19). Damit stimmen die gemessenen Daten gut mit den Literaturdaten überein. Allerdings ist der Eisenkomplex im Vergleich zu pH 3 bei pH 4 etwas stabiler.

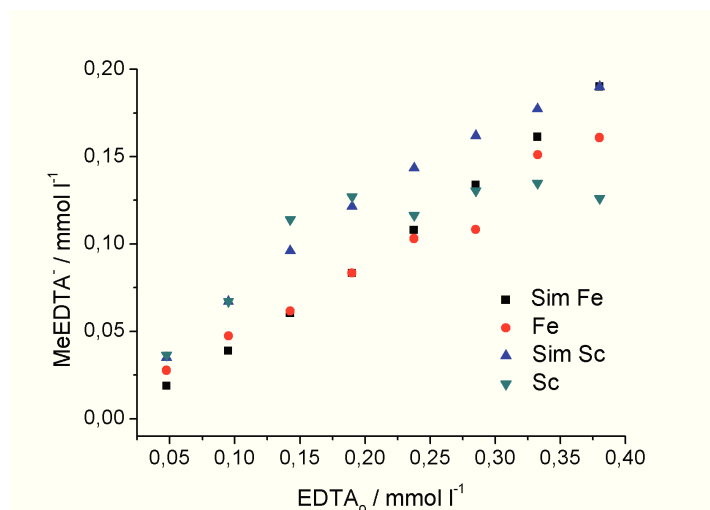


Abbildung 5.37: Komplexkonzentrationen der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 4 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Fe:Ga:EDTA-Modell

Als weiteres Modell wird Fe:Ga:EDTA untersucht. Die gemessenen Chromatogramme sind in Abbildung 5.38 dargestellt. Da die verwendete Ga-Linie relativ unempfindlich (BEC: 3,39 mg l⁻¹) ist, ist die Unterscheidung von Signal und Rauschen bei niedrigen Komplexkonzentrationen nicht einfach.

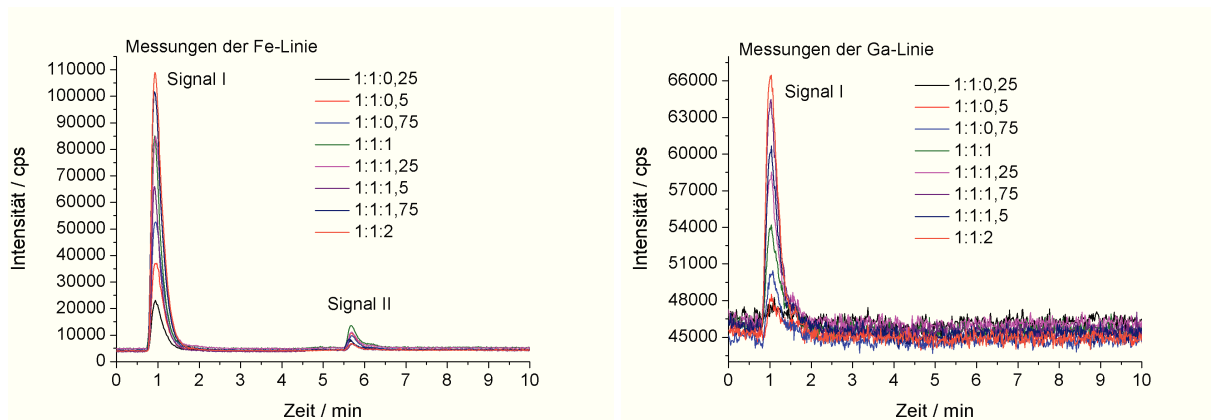


Abbildung 5.38: Chromatogramme der Fe:Ga:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Fe-Linie, rechts: Ga-Linie.

Eisen ist nach den Literaturwerten bei dieser Kombination der stärkere Komplexpartner für EDTA. Dies kann nur bedingt festgestellt werden. So ist bei niedrigen EDTA-Konzentrationen der Eisenkomplex häufiger als der Galliumkomplex, bei höheren Ligandkonzentrationen hingegen tritt der umgekehrte Fall ein. Die Auswertung der Daten erfolgt analog zu den vorherigen und ist in Abbildung 5.39 aufgeführt.

Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[FeEDTA]^-} = 24,15$ (0,17) und $\log K_{[GaEDTA]^-} = 25,12$ (0,02). Bei den verwendeten Lösungen kann ein photochemischer Abbau von $[FeEDTA]^-$

festgestellt werden, weshalb nur die ersten drei Messreihen für die Auswertung herangezogen werden.

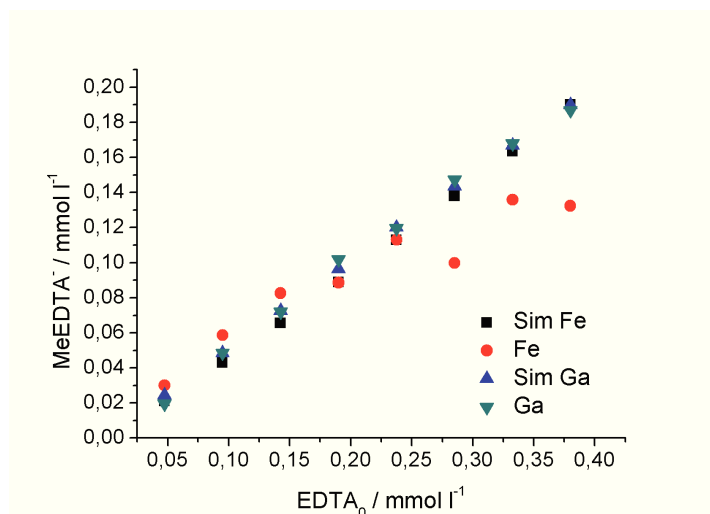


Abbildung 5.39: Komplexkonzentrationen der Fe:Ga:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Sc:In:EDTA-Modell

Im Folgenden werden die Modelle ohne Eisenanteil untersucht. Die Modelle werden wie die vorherigen angesetzt und gemessen. In Abbildung 5.40 sind die Chromatogramme der Sc:In:EDTA-Modelle zusammengefasst. Indium ist der stärkere Komplexpartner zum EDTA, was an den prozentual höheren Komplexsignalen (Signal I) erkannt werden kann.

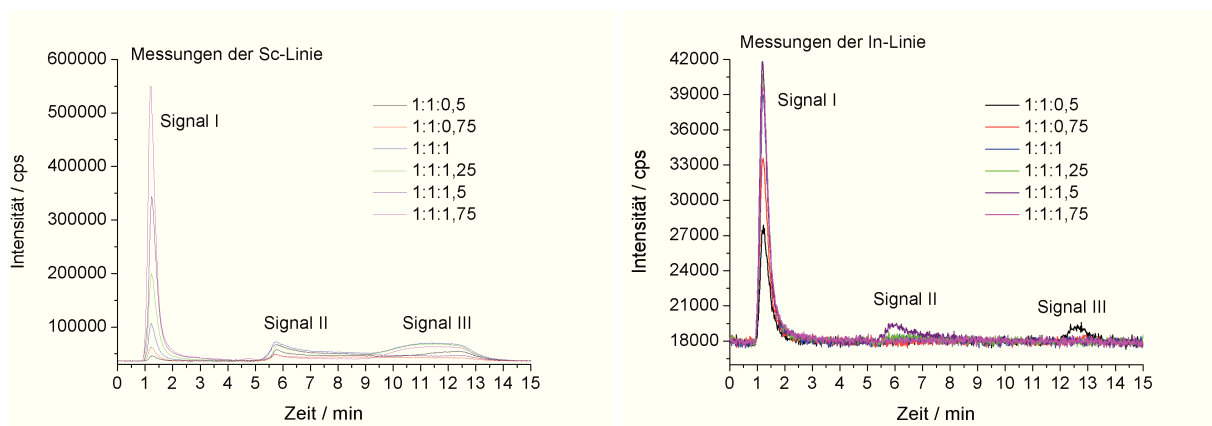


Abbildung 5.40: Chromatogramme der Sc:In:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Sc-Linie, rechts: In-Linie.

Die Auswertung der Messdaten ist in Abbildung 5.41 zu sehen. Die simulierten Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[ScEDTA]^-} = 25,65 (0,01)$ und $\log K_{[InEDTA]^-} = 28,63 (0,05)$.

Der Wert für die Stabilitätskonstante für den Scandiumkomplex stimmt gut mit dem Literaturwert überein, der Wert für den Indiumkomplex liegt eine Größenordnung höher als erwartet. Die Anpassung an die Konzentrationen des Scandiumkomplexes zeigt eine sehr geringe

Abweichung und entspricht damit genau dem theoretischen Verlauf bei steigenden Ligandgehalten.

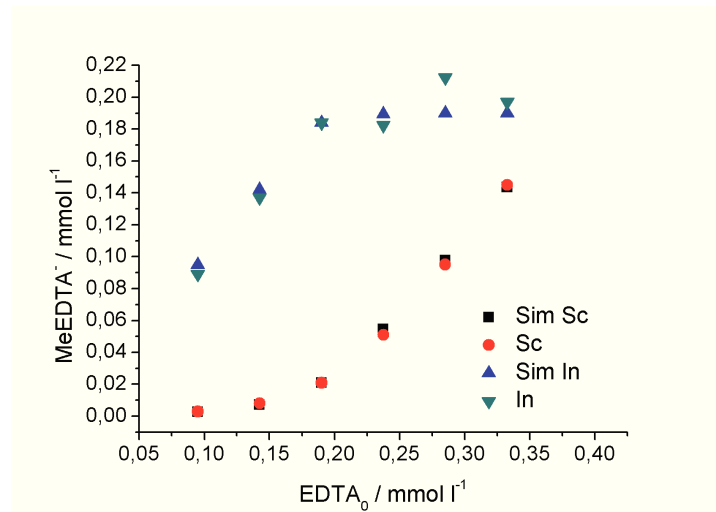


Abbildung 5.41: Komplexkonzentrationen der Sc:In:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Cr:In:EDTA-Modell

In diesem Modell sind die beiden Metalle mit den Stabilitätskonstanten mit der größten Differenz ($\log K_{[InEDTA]^-} = 27,46$, $\log K_{[CrEDTA]^-} = 23,4$) der untersuchten Metalle zu finden. In Abbildung 5.42 sind die Chromatogramme der Cr:In:EDTA-Modelle dargestellt.

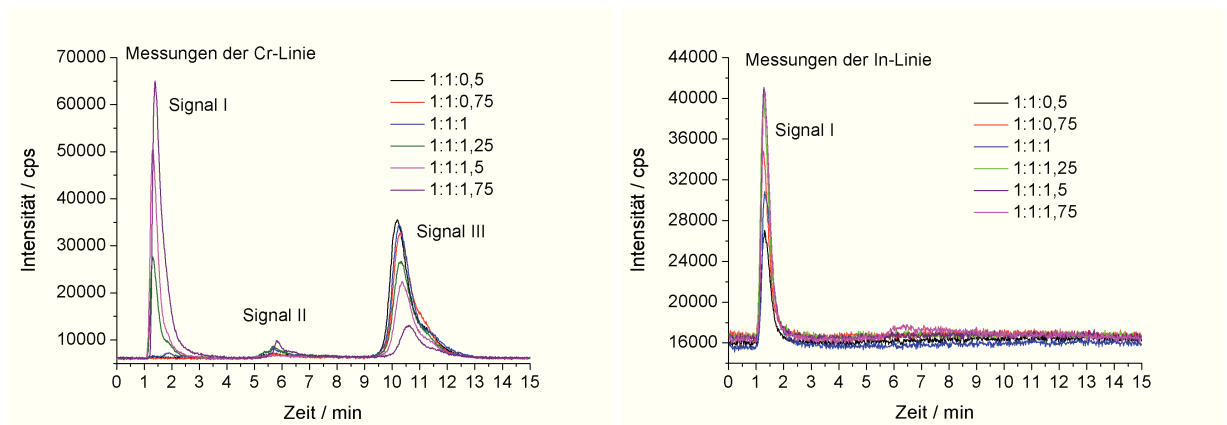


Abbildung 5.42: Chromatogramme der Cr:In:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Cr-Linie, rechts: In-Linie.

Bei den Messungen der Chromlinie fällt auf, dass bei niedrigen EDTA-Konzentrationen kein $[CrEDTA]^-$ -Signal (Signal I) zu detektieren ist. Dies kommt durch den wesentlich stärkeren Komplexpartner Indium zustande, der im Ligandenunterschuss das komplette EDTA komplexiert (Signal I).

Die simulierten Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[CrEDTA]^-} = 24,29$ (0,02) und $\log K_{[InEDTA]^-} = 25,77$ (0,07) (siehe Abbildung 5.43). Die Stabilitätskonstante des Chromkomplexes liegt eine Größenordnung zu hoch und die des Indiumkomplexes etwa zwei

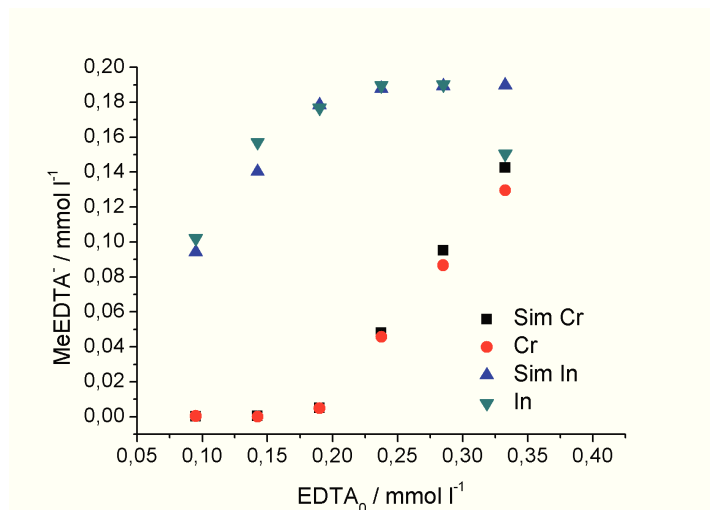


Abbildung 5.43: Komplexkonzentrationen der Cr:In:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Größenordnungen zu niedrig. Dies könnte daran liegen, dass der maximale Abstand zwischen zwei Stabilitätskonstanten erreicht ist, bei denen das Gleichgewicht noch als kompetitiv angesehen werden kann.

Ga:In:EDTA-Modell

Die Chromatogramme der Ga:In:EDTA-Modelle sind in Abbildung 5.44 zusammengefasst. Der Unterschied der Stabilitätskonstanten der beiden Metalle ist über drei Dekaden groß.

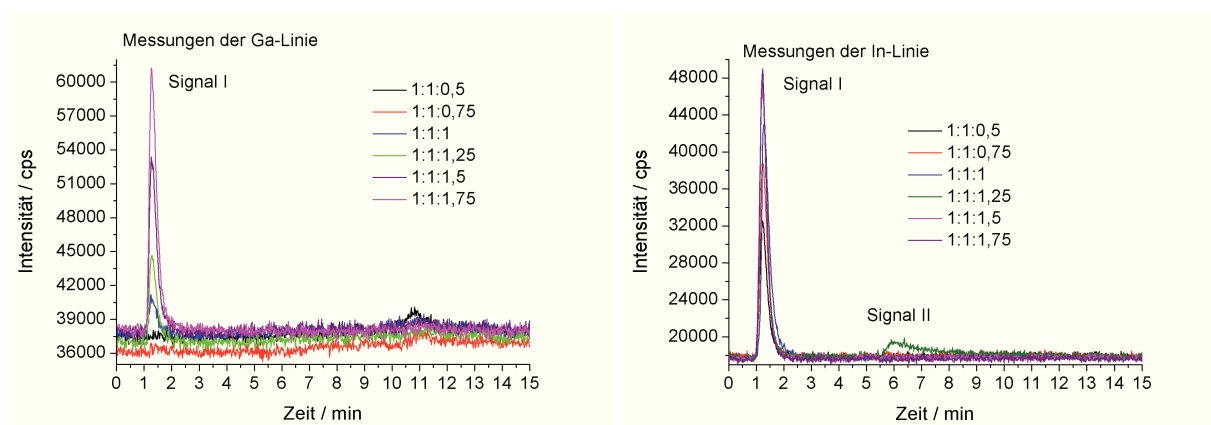


Abbildung 5.44: Chromatogramme der Ga:In:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Ga-Linie, rechts: In-Linie.

Indium ist der stärkere Komplexpartner zu EDTA, was deutlich in den Chromatogrammen zu erkennen ist. Bei niedrigen EDTA-Konzentrationen wird nur der $[\text{InEDTA}]^-$ -Komplex (Signal I) gefunden. Erst bei EDTA-Konzentrationen, bei denen Indium fast komplett komplexiert ist, werden nennenswerte Konzentrationen an $[\text{GaEDTA}]^-$ (Signal I) detektiert. Die Auswertung ist in Abbildung 5.45 dargestellt.

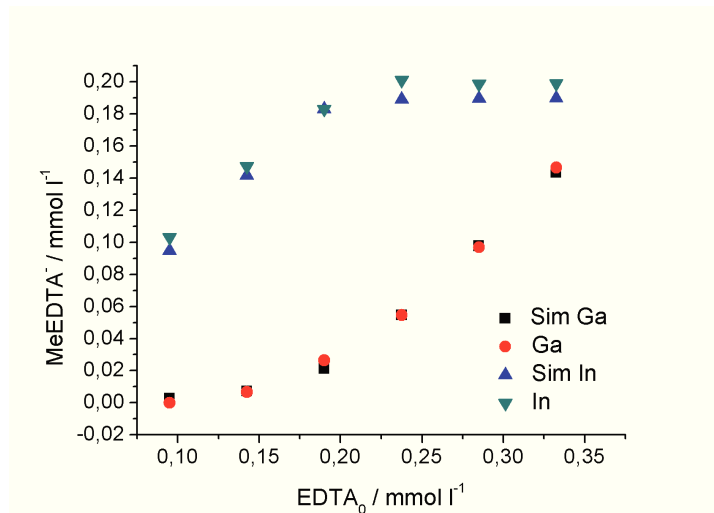


Abbildung 5.45: Komplexkonzentrationen der Ga:In:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die simulierten Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[GaEDTA]^-} = 25,66$ (0,01) und $\log K_{[InEDTA]^-} = 27,1$ (0,04) (siehe Abbildung 5.43). Die Stabilitätskonstante des Galliumkomplexes liegt eine Größenordnung zu hoch und die des Indiumkomplexes liegt in der richtigen Größenordnungen. Somit kann ein Unterschied der Stabilitätskonstanten von drei Größenordnungen noch als kompetitives Gleichgewicht angesehen werden.

Ga:Sc:EDTA-Modell

Der Unterschied der Stabilitätskonstanten der beiden Metalle Scandium und Gallium liegt bei einer Größenordnung. Deshalb werden in allen Modellen beide Komplexsignale (Signal I) detektiert, wie in Abbildung 5.46 gezeigt ist. In diesem Fall ist Scandium der stärkere Komplexbildner, weshalb mehr $[ScEDTA]^-$ als $[GaEDTA]^-$ gefunden wird.

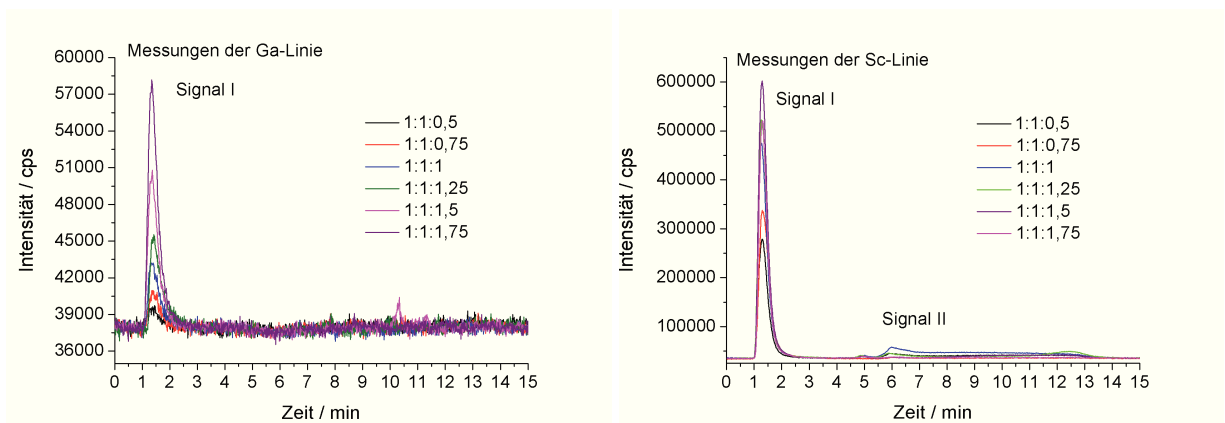


Abbildung 5.46: Chromatogramme der Ga:Sc:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Ga-Linie, rechts: Sc-Linie.

Die Auswertung der Messwerte ist in Abbildung 5.47 dargestellt.

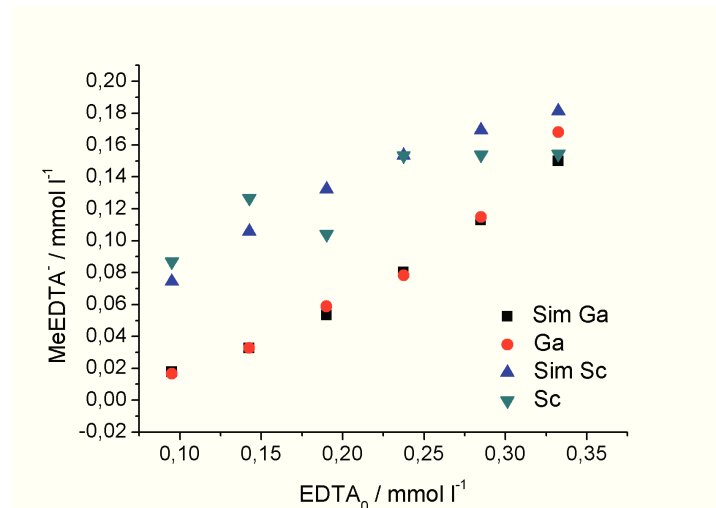


Abbildung 5.47: Komplexkonzentrationen der Ga:Sc:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die simulierten Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[GaEDTA]^-} = 24,84$ (0,03) und $\log K_{[ScEDTA]^-} = 24,98$ (0,10). Die beiden Stabilitätskonstanten liegen nach der Berechnung näher bei einander als die Literaturwerte. Scandium bleibt aber jeweils der stärkere Komplexpartner zum EDTA.

Cr:Ga:EDTA-Modell

In dem Cr:Ga:EDTA-Modell konkurrieren die beiden Metalle mit den niedrigsten Stabilitätskonstanten gegeneinander. In Abbildung 5.48 sind die Chromatogramme aufgeführt.

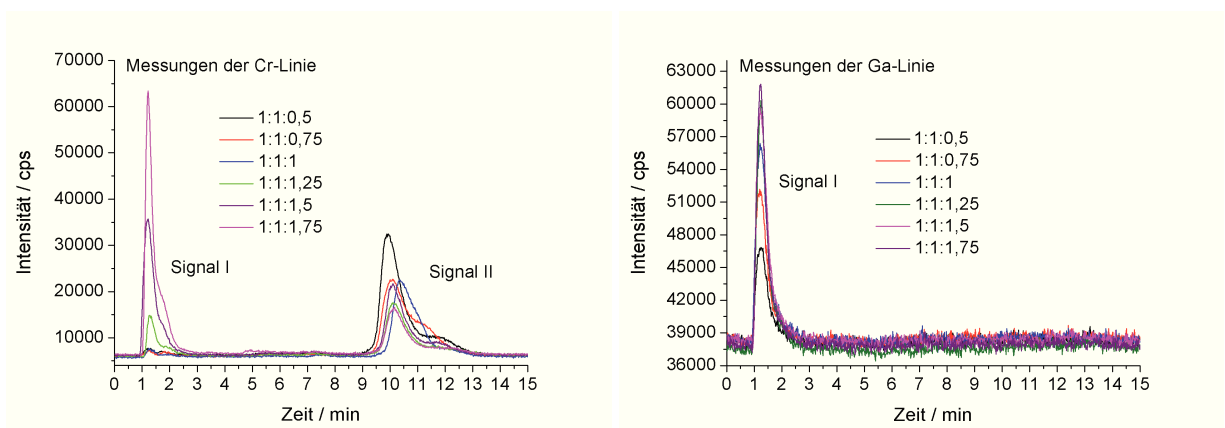


Abbildung 5.48: Chromatogramme der Cr:Ga:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Cr-Linie, rechts: Ga-Linie.

In den Chromatogrammen ist zu erkennen, dass der $[GaEDTA]^-$ -Komplex (Signal I) stärker als der $[CrEDTA]^-$ -Komplex (Signal I) ausgebildet wird. Obwohl die Differenz zwischen den logarithmierten Stabilitätskonstanten bei 0,86 liegt, ist bei niedrigen EDTA-Konzentrationen kaum $[CrEDTA]^-$ zu detektieren. In Abbildung 5.49 ist die Auswertung der Messdaten gezeigt.

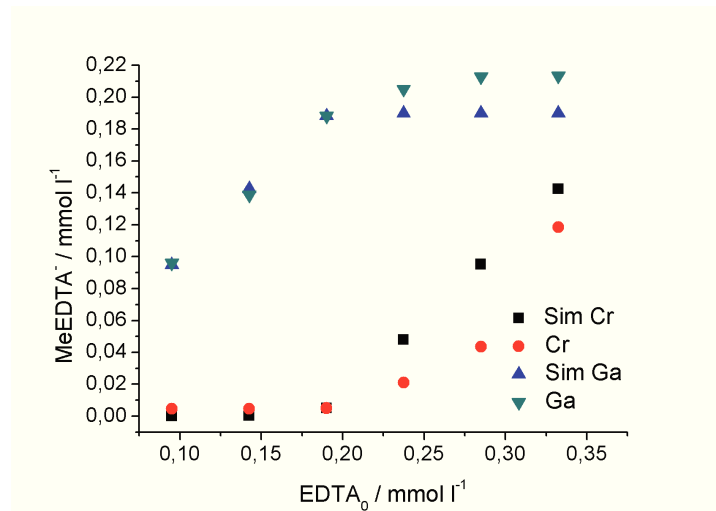


Abbildung 5.49: Komplexkonzentrationen der Cr:Ga:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die simulierten Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[CrEDTA]^-} = 21,14$ (0,11) und $\log K_{[GaEDTA]^-} = 27,44$ (0,07). Zwischen den beiden Stabilitätskonstanten liegt nach den Messdaten ein deutlich größerer Unterschied als die Literaturdaten widerspiegeln. Nach den Messdaten liegen jeweils drei Größenordnungen zwischen den beiden Werten.

Cr:Sc:EDTA-Modell

In diesem Abschnitt wird die letzte Kombination der Metalle (Chrom und Scandium) untersucht. Dabei ist Scandium der stärkere Komplexbildner nach den Literaturwerten. In Abbildung 5.50 sind die Chromatogramme der Cr:Sc:EDTA-Modelle zusammengefasst.

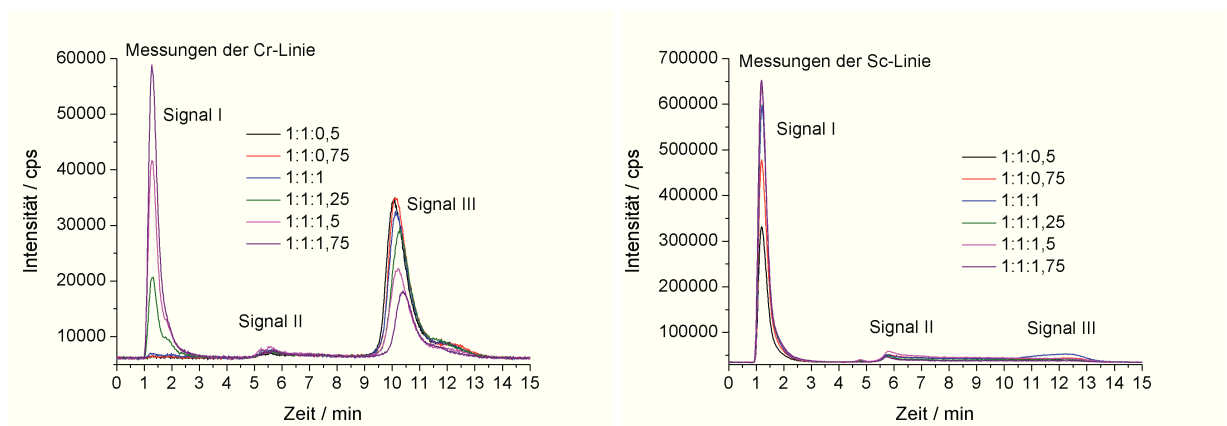


Abbildung 5.50: Chromatogramme der Cr:Sc:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Cr-Linie, rechts: Sc-Linie.

Aufgrund des stabileren ScEDTA-Komplexes wird der $[CrEDTA]^-$ -Komplex bei niedrigen EDTA-Konzentrationen in nur sehr niedrigen Konzentrationen gefunden. Dies macht die Integration der Chromsignale schwierig.

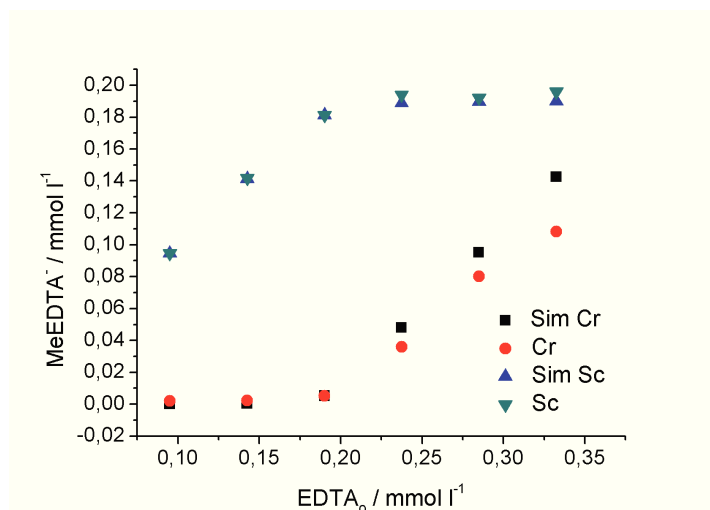


Abbildung 5.51: Komplexkonzentrationen der Cr:Sc:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die simulierten Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[CrEDTA]^-} = 22,56$ (0,07) und $\log K_{[ScEDTA]^-} = 26,04$ (0,01). Die Stabilitätskonstante des Scandiumkomplexes liegt eine halbe Größenordnung zu hoch, während die Stabilitätskonstante des Chromkomplexes etwa eine Größenordnung zu niedrig ist.

In Tabelle 5.5 sind alle aus den Messdaten simulierten Stabilitätskonstanten zusammengefasst. In den Klammern sind die Abweichungen der simulierten Daten von den Messdaten eingefügt.

Tabelle 5.5: Vergleich der bekannten und simulierten Stabilitätskonstanten (als logK-Werte).

Literatur [11, 12, 15]	$[CrEDTA]^-$ 23,4	$[FeEDTA]^-$ 25,1	$[GaEDTA]^-$ 24,26	$[InEDTA]^-$ 27,46	$[ScEDTA]^-$ 25,66
Gegenion					
Cr^{3+}		24,15 (0,19)	27,26 (0,07)	25,77 (0,07)	26,04 (0,01)
Fe^{3+}	23,42 (0,06)		25,12 (0,02)	27,69 (0,03)	25,83 (0,05)
Ga^{3+}	21,14 (0,11)	24,15 (0,17)		27,10 (0,04)	24,98 (0,10)
In^{3+}	24,29 (0,02)	25,39 (0,62)	25,66 (0,01)		25,65 (0,01)
Sc^{3+}	22,56 (0,07)	25,09 (0,15)	24,84 (0,03)	28,63 (0,05)	

Die Übereinstimmung zwischen den Theorie- und Praxiswerten sind teilweise sehr gut. Schlechte Übereinstimmungen (Abweichung über eine Größenordnung) treten bei verschiedenen Kombinationen auf, wie z. B. bei $[CrEDTA]^-$ mit den Gegenionen Gallium, Indium oder $[InEDTA]^-$ mit den Gegenionen Chrom und Scandium. Dabei ist kein Trend erkennbar. Die Abweichungen der Messdaten und der simulierten Daten sind bei den Eisenmodellen am größten. Wahrscheinlich machen sich hier Auswirkungen des photolytischen Abbaus des $[FeEDTA]^-$ -Komplexes bemerkbar. Allerdings sind die Stabilitätskonstanten, bei denen Eisen das Gegenion ist, gut passend für die anderen Metallionen. Deshalb werden die mit den Eisenmodellen bestimmten Stabilitätskonstanten für die weitere Berechnung der restlichen Stabilitätskonstanten verwendet. Die Daten sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Vergleich der bekannten und simulierten Stabilitätskonstanten (als logK-Werte). Zuerst werden die logK-Werte in den Modellen mit Eisen als konkurrierendes Ion berechnet und diese Werte werden für die weiteren Berechnungen verwendet.

Literatur ^[11, 12, 15]	[CrEDTA] [−]	[FeEDTA] [−]	[GaEDTA] [−]	[InEDTA] [−]	[ScEDTA] [−]
	23,4	25,1	24,26	27,46	25,66
Gegenion					
Cr ³⁺		24,01	27,12	25,63	25,90
Fe ³⁺	23,42		25,12	27,69	25,83
Ga ³⁺	22,00	25,01		27,96	25,84
In ³⁺	24,52	25,62	25,89		25,88
Sc ³⁺	22,64	25,17	24,92	28,71	

Die Abweichungen sind die gleichen, wie bei der oberen Tabelle, da nur das Verhältnis der Stabilitätskonstanten verändert wird. Die Stabilitätskonstanten stimmen etwas besser mit den Literaturwerten überein, allerdings sind die Verbesserungen nur sehr gering.

5.2.7 Ladungsbestimmungen an Me₁:Me₂:EDTA-Modellen

Für die Ladungsbestimmung der durch die chromatographische Trennung erhaltenen Signale wird die Methode des variierenden Eluenten verwendet. Dazu wird die Konzentration des Eluenten variiert und die Retentionszeiten des Signale bestimmt. Aus den Retentionszeiten werden die Kapazitätsfaktoren bestimmt. Nach Gleichung 4.21 bzw. 4.20 ergibt sich bei doppellogarithmischer Auftragung ein linearer Zusammenhang zwischen der Eluentenkonzentration und dem gemessenen Kapazitätsfaktor. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden kann unter Berücksichtigung der Ladung des Eluenten die Ladung der Spezies bestimmt werden. Da mit dieser Methode die effektiven Ladungen der Analyten bestimmt werden, werden Analyten mit bekannten Ladungen vermessen. Dazu werden bei der kationischen Bestimmung für eine einfache Ladung Natrium-, Kalium- und für eine zweifache Ladung Magnesium- und Calciumionen verwendet. Für die Ladungsbestimmungen werden die Standardkationen jeweils dreifach gemessen und der Mittelwert der Messdaten wird in Abbildung 5.52 mit den Regressionsgeraden dargestellt. Für die Messung der Systemdurchflusszeit werden die Retentionszeiten von Sulfationen mit und ohne Säule bestimmt. Für die Säulendurchflusszeit ergibt sich damit ein Wert von 0,77 min (Minute in Hundertstel geteilt, Aufteilung in dem Auswerteprogramm ICNet2.3) bzw. 46,2 sec. Die Kapazitätsfaktor werden nach Gleichung 4.4 berechnet.

Die effektiven Ladungen werden aus der Steigung der Ausgleichsgeraden berechnet, in dem durch -1 geteilt wird. Dies entspricht der Ladung des Eluentions Nitrat (NO₃[−]). Für Natrium wird ein Wert von +0,58, für Kalium +0,64, für Magnesium +1,66 und für Calcium +1,76 erhalten. Die effektiven Ladungen liegen damit unter den formellen Ladungen von +1 und +2. Die Ladungsbestimmungen sind für alle Modellsysteme durchgeführt worden, die Eisenionen als einen Komplexpartner enthalten, also Fe:Me:EDTA-Systeme. Untersucht werden aus-

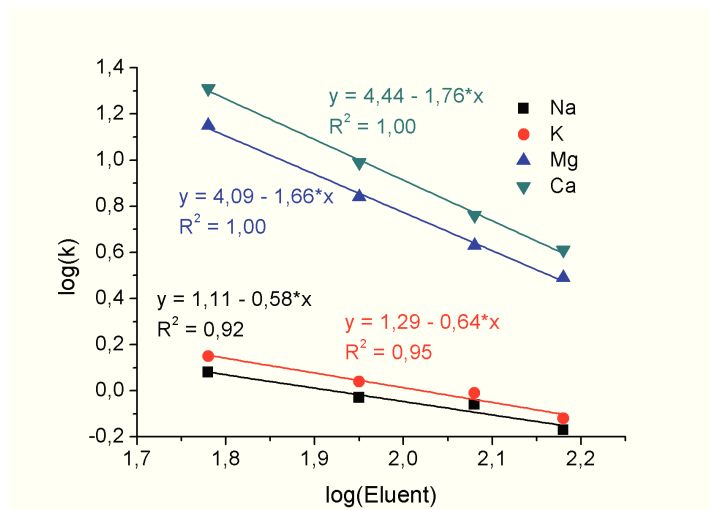


Abbildung 5.52: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Analyten. Vergleichsmessungen mit Kationen definierter Ladung: Natrium (+), Kalium (+), Magnesium (2+) und Calcium (2+).

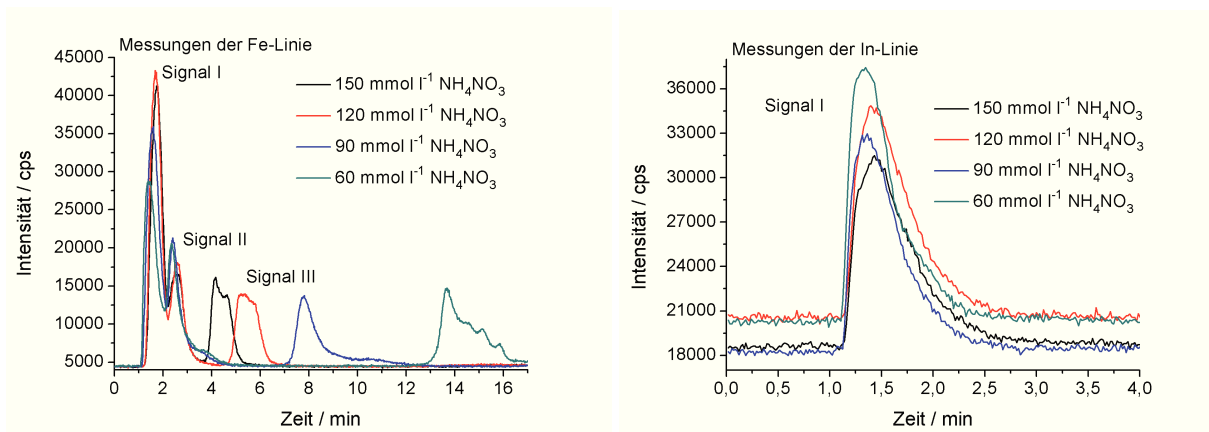


Abbildung 5.53: Chromatogramme der Fe:In:EDTA-Modelle pH 3, 1:1:2. Trennsäule MW03a, links: Fe-Linie, rechts: In-Linie.

schließlich die Modelle mit einem pH-Wert von 3. Für die Bestimmungen werden die Modelllösungen jeweils zweimal gemessen und die Mittelwerte der Retentionszeiten bzw. Kapazitätsfaktoren zur Auswertung herangezogen. Als erstes wird die Ladungsbestimmung für das Fe:In:EDTA-System gezeigt. In Abbildung 5.53 sind die Chromatogramme bei Variation der Eluentenkonzentration zu sehen.

Die Eluentenvariation zeigt einen schwachen Einfluss auf die ersten beiden Signale der Eisenmessungen und das Signal der Indiummessungen. Größeren Einfluss hat die Konzentration des Eluenten auf das dritte Signal des Eisenmodells.

In Abbildung 5.54 sind die Messdaten mit den Regressionsgeraden dargestellt. Bei dem Scan der Eisenlinie werden drei Signale detektiert. Signal I hat eine Ladung von -1, somit scheint die Kationenaustauschersäule schwache anionische Trennungseigenschaften zu besitzen. Der Eluent besteht aus Ammoniumionen und Nitrationen, weshalb er sowohl für kationische wie anionische Trennung verwendet werden kann. Bei Signal I handelt es sich um die anioni-

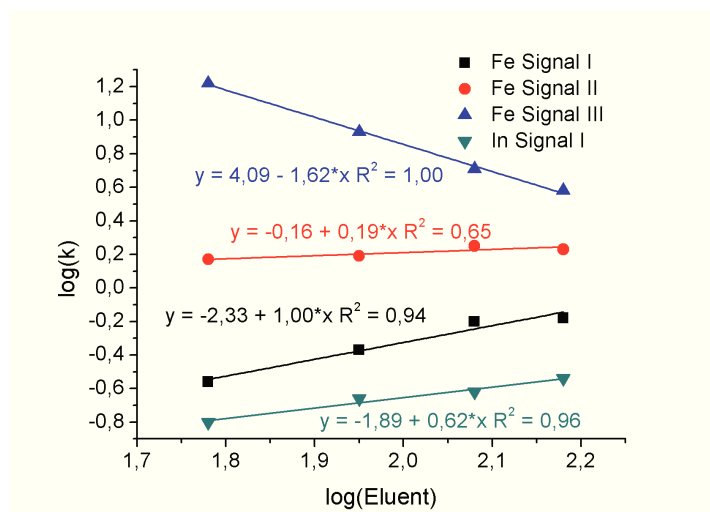


Abbildung 5.54: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Spezies in den Fe:In:EDTA-Modellen. Gemessen wird die Modelllösung mit dem Verhältnis 1:1:2. Der Eluent wird zwischen 60 und 150 mmol l⁻¹ NH₄NO₃ variiert.

sche [FeEDTA]⁻-Spezies. Die genauere Untersuchung dieser Spezies wird bei der anionischen Trennung erhalten.

Signal II hat eine leicht negative Ladung von -0,19. Wahrscheinlich handelt es sich um die ungeladene FeED3A-Spezies, ein photolytisches Abbauprodukt des [FeEDTA]⁻-Komplexes, das ungeladen vorliegt.

Signal III ist die einzige kationische Spezies in diesem Modell. Die effektive Ladung beträgt +1,62, was nach der Messungen mit den Standardkationen einer formalen Ladung von +2 entspricht. Somit entspricht die Spezies der zweifach positiv geladenen [FeOH]²⁺-Spezies.

Für die Indiummessungen wird ein Signal detektiert, da keine freien Indiumionen in dem Modell vorhanden sind. Die Ladung von Signal I beträgt -0,62 und entspricht der [InEDTA]⁻-Spezies, die genauer bei den anionischen Trennung untersucht wird.

Bei den Fe:Sc:EDTA-Modellen werden vier Signale bei dem Scan der Eisenlinie gefunden, während bei der Scandiumlinie ein Signal detektiert wird. In Abbildung 5.55 ist die Auswertung der Ladungsbestimmung gezeigt.

Signal IV der Messung der Eisenlinie ist eine Schulter von Signal III und kommt wahrscheinlich durch die nachlassende Trennleistung der Säule zu stande. Die Geradengleichung der beiden Signale ist sehr ähnlich und wird als Wiedergabe einer Spezies betrachtet. Insgesamt fallen die Ladungen der Eisenspezies deutlich niedriger aus als bei dem Fe:In:EDTA-Modell. Signal III hat bei diesen Messungen eine effektive Ladung von +0,61, was einer formalen Ladung von +1 entspricht. Somit müsste es sich hierbei um ein [Fe(OH)₂]⁺-Signal handeln. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, müsste die Modelllösung bei noch niedrigeren Eluentkonzentrationen gemessen werden, damit die Verschiebung der Signale deutlicher wird.

Die effektive Ladung von Signal I der Messung der Scandiumlinie ist -2,18, obwohl es sich bei dem Signal um die [ScEDTA]⁻-Spezies handelt. Da hierbei die kationische Trennung betrach-

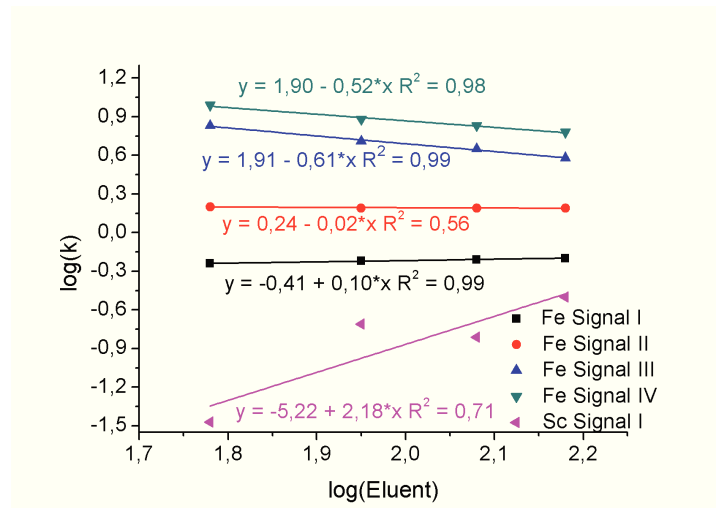


Abbildung 5.55: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Spezies in den Sc:Fe:EDTA-Modellen. Gemessen wird die Modelllösung mit dem Verhältnis 1:1:2. Der Eluent wird zwischen 60 und 150 mmol l⁻¹ NH₄NO₃ variiert.

tet wird, sind diese Ergebnisse wenig aussagekräftig.

Bei den Ga:Fe:EDTA-Modellen werden vier Signale bei den Messungen der Eisenlinie gefunden, während bei der Galliumlinie ein Signal detektiert wird. In Abbildung 5.56 ist die Auswertung der Ladungsbestimmung gezeigt.

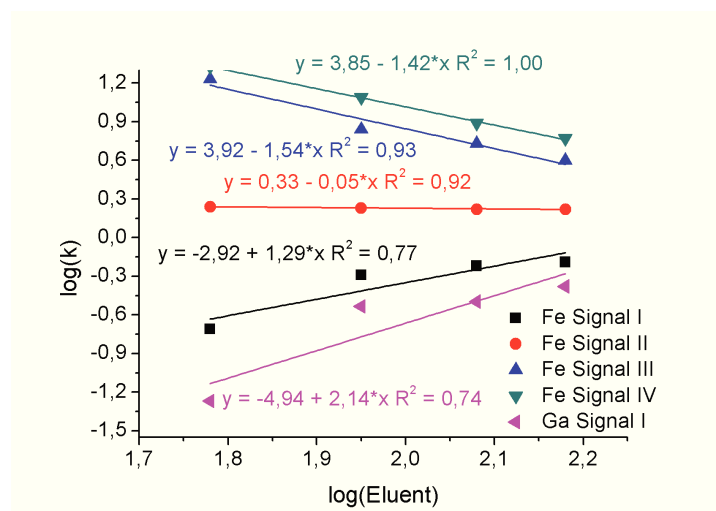


Abbildung 5.56: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Spezies in den Ga:Fe:EDTA-Modellen. Gemessen wird die Modelllösung mit dem Verhältnis 1:1:2. Der Eluent wird zwischen 60 und 150 mmol l⁻¹ NH₄NO₃ variiert.

Die Ergebnisse der Ladungsbestimmung des Fe:Ga:EDTA-Modelles entsprechen denen der Fe:Sc:EDTA-Messungen. Bei den Messungen der Eisenlinie ergibt sich für Signal I eine negative Ladung zwischen 1 und 2. Formal müsste die Spezies die Ladung -1 haben, da es sich um den [FeEDTA]⁻-Komplex handelt. Signal II ist fast neutral und entspricht damit der FeED3A_{aq}-Spezies. Signal III und IV werden wieder als eine Spezies behandelt. Bei den Messungen ergibt sich eine formale Ladung von +2, was einer FeOH²⁺-Spezies entspricht.

Für Signal I der Messungen der Galliumlinie wird eine effektive Ladung von -2,14 gefunden und ist damit wesentlich stärker negativ geladen als erwartet. Für das $[\text{GaEDTA}]^-$ -Signal sollte eine Ladung von -1 gemessen werden.

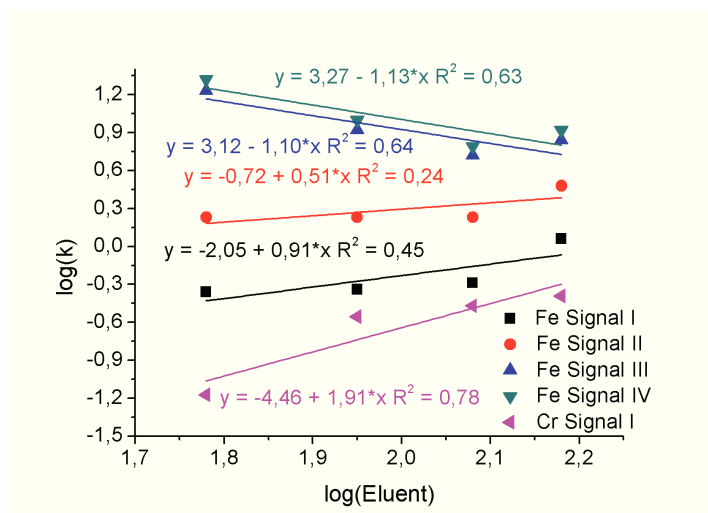


Abbildung 5.57: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Spezies in den Cr:Fe:EDTA-Modellen. Gemessen wird die Modelllösung mit dem Verhältnis 1:1:2. Der Eluent wird zwischen 60 und 150 mmol l⁻¹ NH₄NO₃ variiert.

Bei den Cr:Fe:EDTA-Modellen werden vier Signale bei den Messungen der Eisenlinie gefunden, während bei denen der Chromlinie ein Signal detektiert wird. In Abbildung 5.57 ist die Auswertung der Ladungsbestimmung gezeigt.

Die effektiven Ladungen des Cr:Sc:EDTA-Modells gleichen den Messungen des Sc:Fe:EDTA-Modells. Signal I der Messungen der Eisenlinie hat eine Ladung von -0,91, was der $[\text{FeEDTA}]^-$ -Spezies entspricht. Signal II ist negativ geladen (-0,51) und gibt somit die FeED3A_{aq} -Spezies wieder. Signal III und IV haben eine positive Ladung von +1,10 und +1,13, womit sie zwischen einer formalen Ladung von +1 und +2 liegen. Die Chromspezies weist eine effektive Ladung von -1,91 auf, was für die $[\text{CrEDTA}]^-$ -Spezies zu negativ ist. Dies wird bei den Messungen der anionischen Trennung genauer überprüft.

5.3 Anwendungen von Anionenaustauschersäulen in der Speziesanalytik

Für die anionische Trennung der Elementspezies in den verwendeten Modellsystemen wird eine TMA-Säule (Benennung: VB-TMA) verwendet, d.h. die funktionelle Austauschergruppe besteht aus Trimethylamin, welches an Vinylbenzol gebunden ist, und als Ammoniumfunktion vorliegt. Das Material wird mittels EVOIII-Methode wie die Kationenaustauschersäulen MW0x hergestellt. Bei der Aufarbeitung gibt es leichte Variationen zu der Herstellung der Kationenaustauschermaterialien (siehe Abschnitt 7.3). Die Säulendimensionen sind 10 cm*4 mm (Säulenlänge*Durchmesser).

5.3.1 Bestimmung von Stabilitätskonstanten an $\text{Me}_1:\text{Me}_2:\text{EDTA}$ -Modellen

Die Messungen und Auswertungen der Modelle werden analog zu denen der kationischen Trennung durchgeführt. Die Trenneigenschaften der VB-TMA-Säule erlauben isokratische Messungen bei einer Eluentkonzentration von $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$.

Fe:In:EDTA-Modell

Zuerst wird das Fe:In:EDTA-System untersucht. In Abbildung 5.58 sind die Chromatogramme zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass bei der Messung der Eisenlinie sowohl die Signalfäche von Signal I als auch von Signal II mit steigendem EDTA-Gehalt zunehmen. Dabei nimmt Signal I einen deutlich größeren Teil vom Gesamtintegral ein. Es wird davon ausgegangen, dass es sich um ein oder mehrere Abbauprodukte des $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexes handelt.

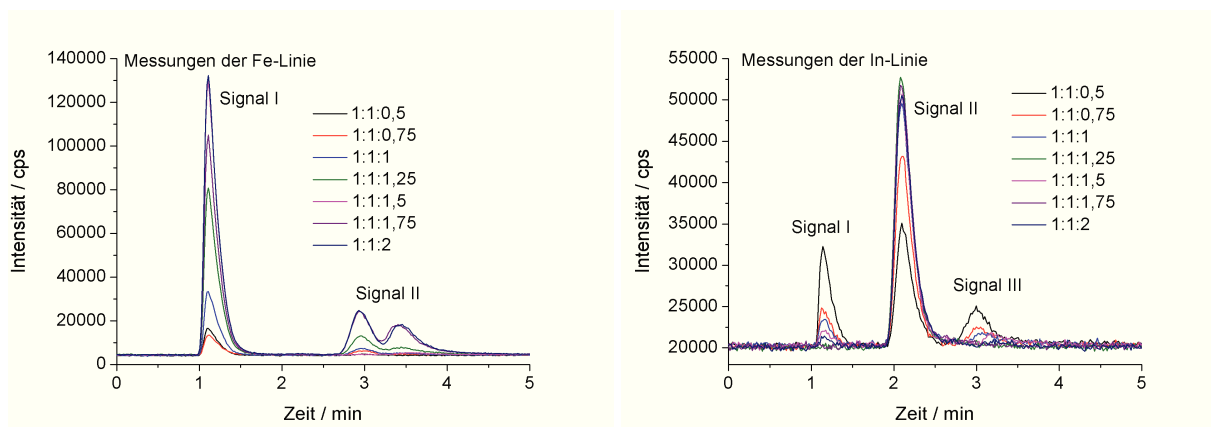


Abbildung 5.58: Chromatogramme der Fe:In:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Fe-Linie, rechts: In-Linie.

Die verwendete Lösung ist schon mehrere Monate alt, weshalb die photolytische Zersetzung des FeEDTAs eingesetzt haben kann. In der Literatur ist ein schrittweiser Abbau der Acetateste beschrieben. Dies führt nach der ersten Abbaustufe zu einem ungeladenen $[\text{FeED3A}_{aq}]^-$ -Komplex und im nächsten Schritt zu einem $[\text{FeEDDA}]^+$ -Komplex. Aufgrund ihrer Ladung

eluieren diese beiden Spezies im Durchflussvolumen. Es wird angenommen, dass der Anteil an freien Eisenionen sehr gering ist, weshalb Signal I zu dem Komplexsignal addiert wird.

Bei den Messungen der Indiumlinie treten drei Signale auf. Das erste und das dritte nehmen bei steigendem EDTA-Gehalt ab, während Signal II zunimmt.

Die Simulation der Stabilitätskonstanten erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie bei den Messungen mit der Kationenaustauschersäule. Die Auswertung der Messdaten ist in Abbildung 5.59 dargestellt.

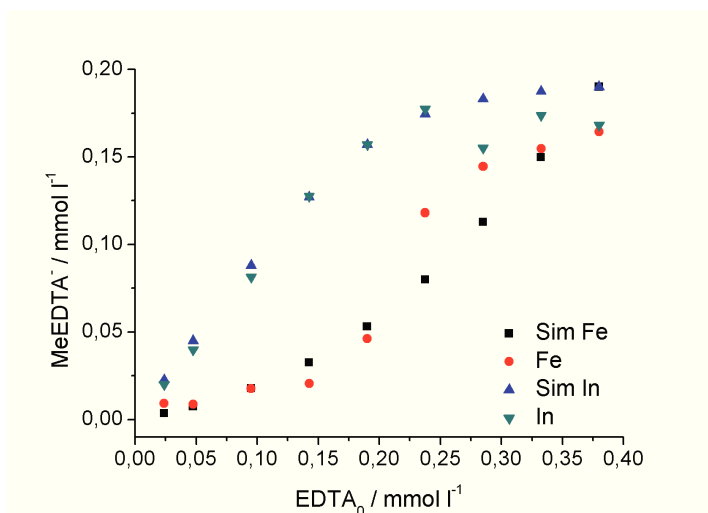


Abbildung 5.59: Komplexkonzentrationen der Fe:In:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

In diesem Modell ergibt sich für die Stabilitätskonstanten $\log K_{[FeEDTA]^-} = 26,63$ (0,13) und für $\log K_{[InEDTA]^-} = 26,46$ (0,08). Der Wert für den Eisenkomplex liegt eine Größenordnung zu hoch, während der Wert für den Indiumkomplex eine Größenordnung zu niedrig ist.

Das Fe:In:EDTA-System wird auch bei den pH-Werten 2 und 4 untersucht. In Abbildung 5.60 sind die Chromatogramme der Messungen bei pH 2 zusammengestellt. Bei dem sauren pH-

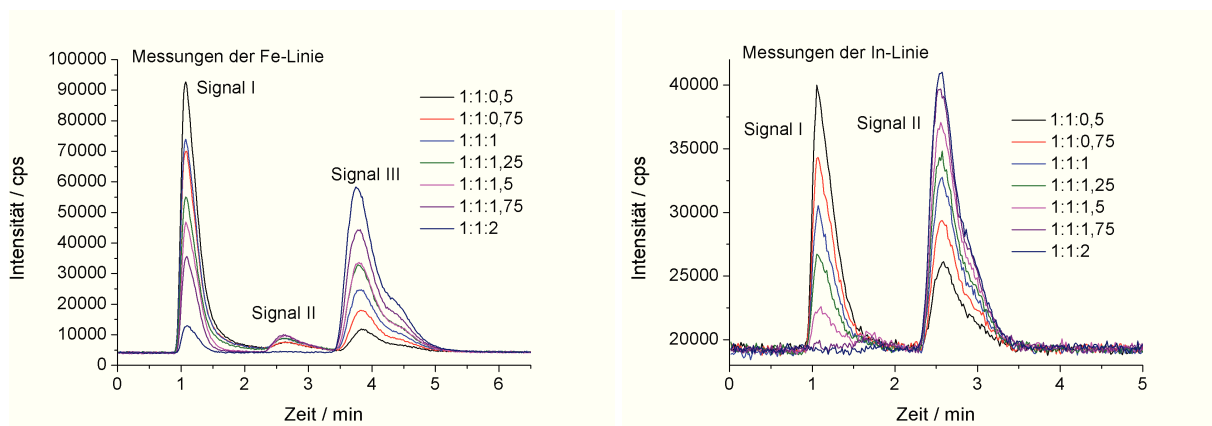


Abbildung 5.60: Chromatogramme der Fe:In:EDTA-Modelle pH 2. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $60 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Fe-Linie, rechts: In-Linie.

Wert verhalten sich die Spezies, wie zu erwarten ist. Die freien Metallionen (Signal I bei beiden Metallen) werden von der Säule eluiert und nehmen mit steigendem EDTA-Gehalt ab,

während das Komplexsignal (Fe: Signal III, In: Signal II) ansteigt. Dieses Verhalten ist beim $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplex stärker ausgeprägt als beim $[\text{InEDTA}]^-$ -Komplex. In Abbildung 5.61 ist die Auswertung der Daten dargestellt.

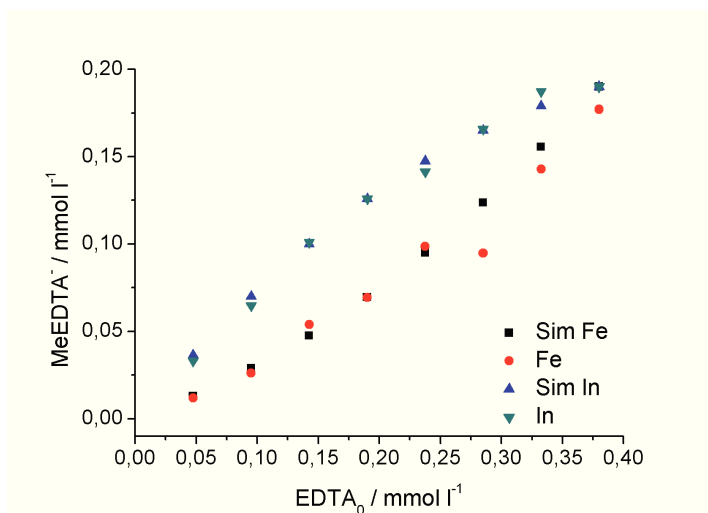


Abbildung 5.61: Komplexkonzentrationen der Fe:In:EDTA-Modelle pH 2 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die Stabilitätskonstanten sind für $\log K_{[\text{FeEDTA}]^-} = 26,98$ (0,07) und für $\log K_{[\text{InEDTA}]^-} = 25,69$ (0,02). Diese Werte liegen noch weiter von den Literaturwerten entfernt als bei den Messungen bei pH 3. Allerdings wird der Trend, dass Eisen ein stärkerer Komplexpartner bei niedrigen pH-Wert ist, wie er bei den kationischen Messungen aufgetreten ist, bestätigt.

Des Weiteren werden die Messungen ebenso bei pH 4 durchgeführt. Die Chromatogramme sind in Abbildung 5.62 gezeigt. Es fällt auf, dass sowohl bei den Messungen der Eisen- als auch der Indiumlinie das erste Signal niedrig ist. Es kann geschlossen werden, dass sich Hydroxokomplexe gebildet haben, die stark retardiert werden. Die Integrale der Komplexsignale (Signal II) bleiben im Vergleich zu den Messungen bei niedrigeren pH-Werten etwa gleich. Allerdings nimmt das Indiumkomplexsignal bei pH 4 etwas ab.

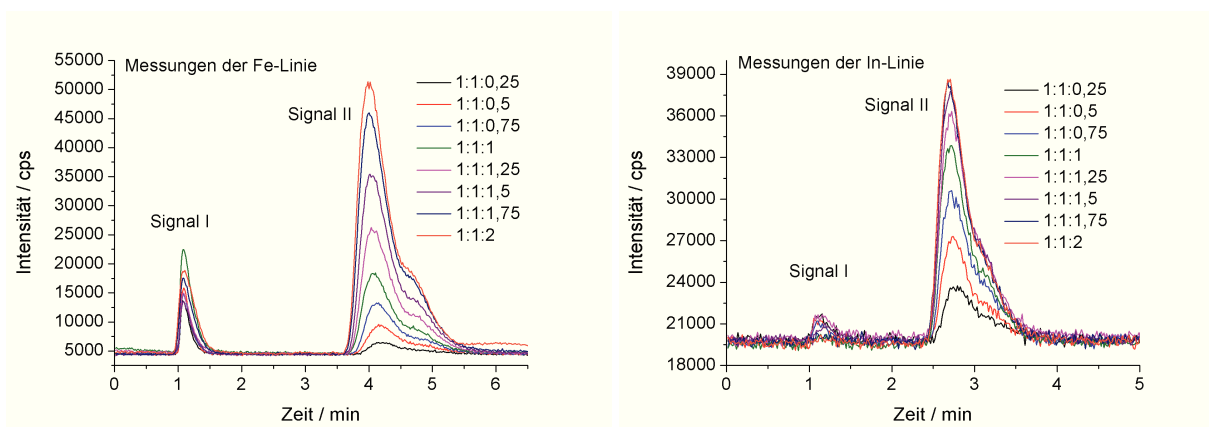


Abbildung 5.62: Chromatogramme der Fe:In:EDTA-Modelle pH 4. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $60 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Fe-Linie, rechts: In-Linie.

Die Auswertung der Messdaten wird wie bei den anderen Modellen durchgeführt und das Ergebnis ist in Abbildung 5.63 dargestellt.

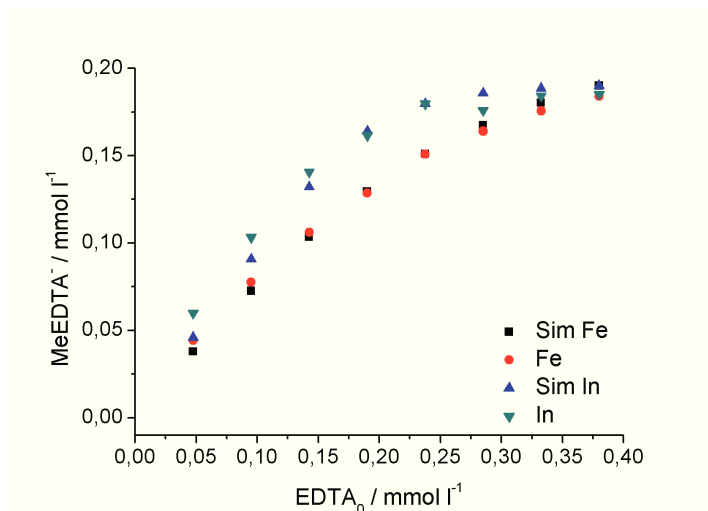


Abbildung 5.63: Komplexkonzentrationen der Fe:In:EDTA-Modelle pH 4 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die Stabilitätskonstanten sind für $\log K_{[FeEDTA]^-} = 28,12 (0,03)$ und für $\log K_{[InEDTA]^-} = 26,70 (0,06)$. Erstaunlicherweise wird bei der Simulation der Stabilitätskonstante des Eisenkomplexes eine höhere Konstante gefunden als die des Indiumkomplexes. Bei den Messungen der anderen Modellsystem bilden die Messpunkte des stärkeren Komplexpartners eine nach oben konvexe Kurve und die des schwächeren Komplexpartners eine nach unten konvexe Kurve. In diesem Fall bilden beide Messdaten eine nach oben konvexe Kurve, was darauf hindeutet, dass der Verlauf der Messdaten Aufschluss über die Stabilitätskonstanten gibt.

Fe:Cr:EDTA-Modell

Die Untersuchung der Fe:Cr:EDTA-Modelle ist schlecht möglich, da der Eisenkomplex teilweise stark photolytisch zersetzt worden ist. In Abbildung 5.64 ist eine Messreihe der Fe:Cr:EDTA-Modelle dargestellt.

Bei den Messungen der Eisenlinie ist auffällig, dass nur ein sehr niedriger Anteil an $[FeEDTA]^-$ -Komplex (Signal II) gefunden wird. Dafür nimmt die Signalfäche des erste Signals mit steigendem EDTA-Gehalt an. Somit kann angenommen werden, dass sich Zersetzungsprodukte von $[FeEDTA]^-$ gebildet haben. Für die Auswertung, die in Abbildung 5.65 zu sehen ist, werden für den Eisenkomplex sowohl Signal I als auch Signal II herangezogen. Die Chromatogramme der Chrommessungen entsprechen den Erwartungen, so nimmt Signal III (Komplexsignal) mit steigendem EDTA-Gehalt zu, während Signal I (freie Ionen) abnimmt. Die Stabilitätskonstanten sind für $\log K_{[CrEDTA]^-} = 24,82 (0,08)$ und für $\log K_{[FeEDTA]^-} = 25,42 (0,23)$. Die Stabilitätskonstante des Eisenkomplexes liegt nahe am Literaturwert, die Konstante für den Chromkomplex liegt eine Größenordnung über den erwarteten Wert. Ein Fehler

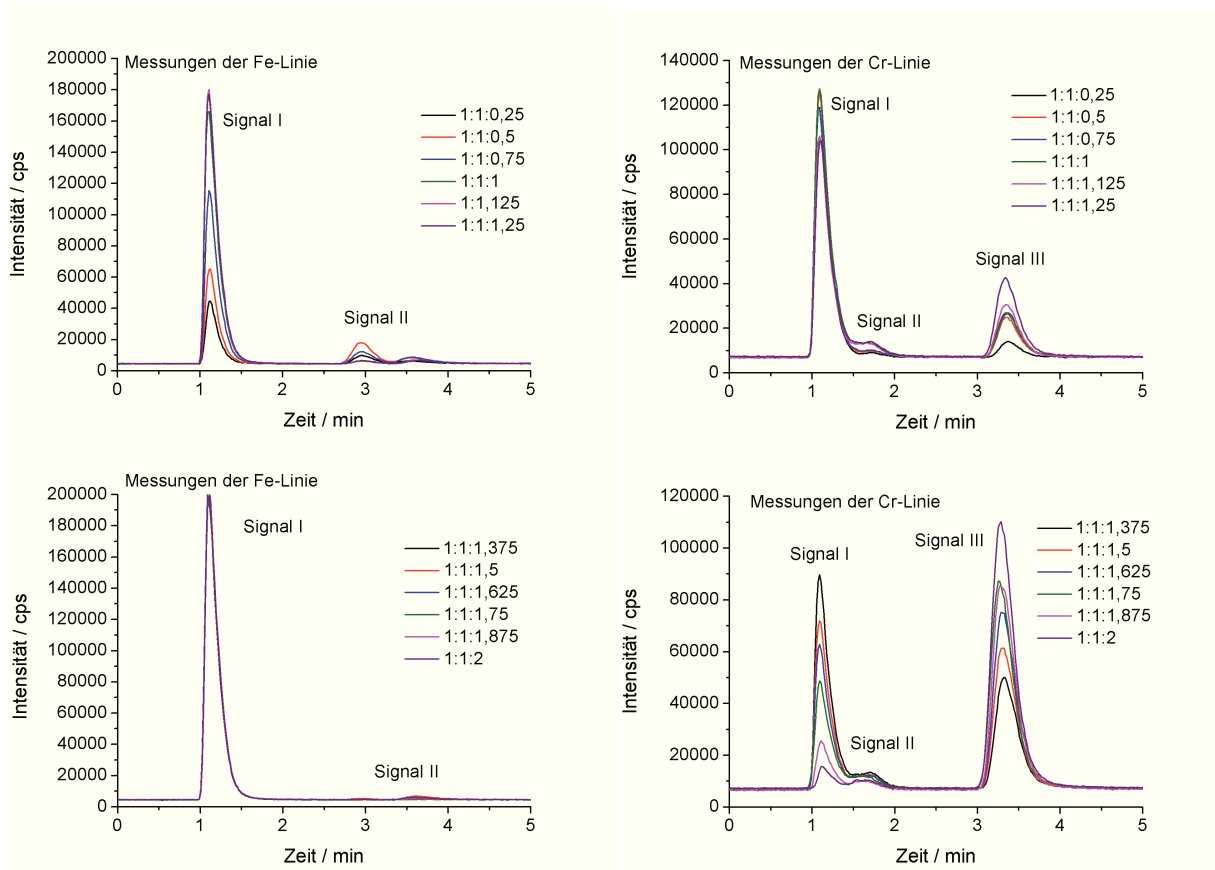


Abbildung 5.64: Chromatogramme der Fe:Cr:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Fe-Linie, rechts: Cr-Linie.

bei der Auswertung kann sein, dass vereinfachend davon ausgegangen wird, dass Signal I der Eisenmessungen nur aus Abbauprodukten des $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexes besteht.

Fe:Sc:EDTA-Modell

Die Chromatogramme der Fe:Sc:EDTA-Modelle sind in Abbildung 5.66 zusammengestellt. Dabei fällt auf, dass bei den Messungen der Eisenlinie nur wenig von dem Komplexsignal (Signal II) enthalten ist, dafür ein Großteil als Abbauprodukte des $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexes (Signal I) detektiert werden.

Zur Auswertung werden bei den Messungen der Eisenlinie sowohl Signal I als auch Signal II berücksichtigt. Bei den Messungen der Scandiumlinie wird Signal II verwendet. Die Messdaten mit der linearen Regression sind in Abbildung 5.67 dargestellt.

Die Messwerte zeigen eine starke Streuung, die durch den verschieden starken Abbau des $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexes zu stande kommen kann, je nach dem wie lange die Modelllösungen dem Sonnenlicht ausgesetzt waren. Die Stabilitätskonstanten haben einen Wert von $\log K_{[\text{FeEDTA}]^-} = 25,82 (0,13)$ und für $\log K_{[\text{ScEDTA}]^-} = 25,1 (0,15)$. Die relativ großen Abweichungen zwischen Messdaten und simulierten Daten entsprechen der Streuung der Werte. Die

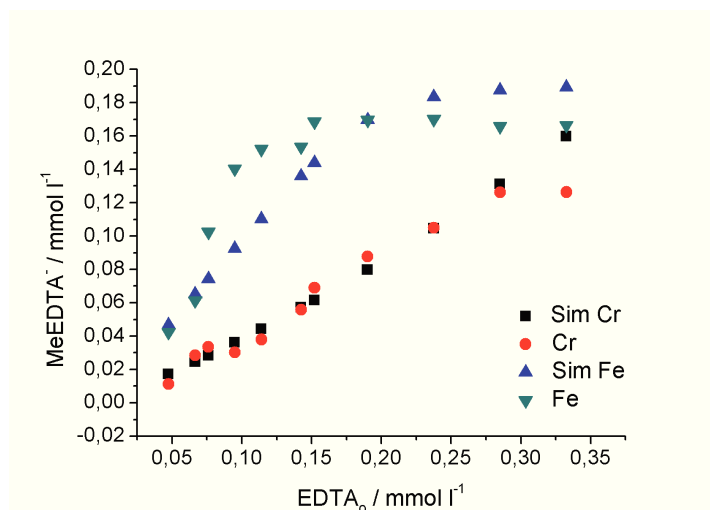


Abbildung 5.65: Komplexkonzentrationen der Fe:Cr:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

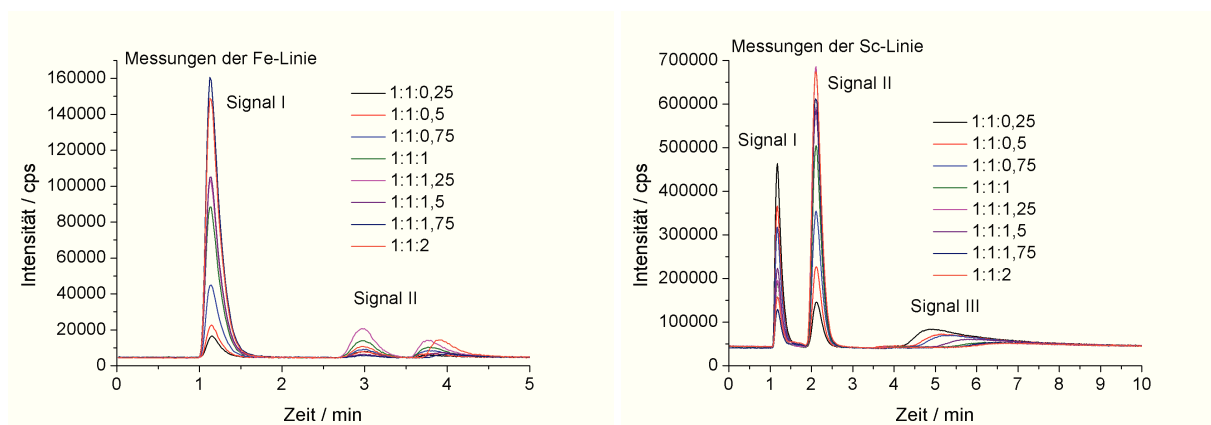


Abbildung 5.66: Chromatogramme der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Fe-Linie, rechts: Sc-Linie.

Stabilitätskonstante des Eisenkomplexes ist nach der Simulation leicht höher als die des Scandiumkomplexes.

Die gleichen Messungen werden für Modelllösungen mit dem pH-Wert 4 durchgeführt. Die Chromatogramme dieser Messungen sind in Abbildung 5.68 dargestellt. Im Gegensatz zu den Messungen bei pH 3 nimmt das $[\text{FeEDTA}]^-$ -Signal (Signal II) mit steigendem EDTA-Gehalt zu. Die Auswertung der Messdaten erfolgt wie zuvor gezeigt und ist in Abbildung 5.69 dargestellt. Diesmal werden ausschließlich die beiden Komplexsignale (Signal II) für die Auswertung herangezogen.

Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[\text{FeEDTA}]^-} = 25,33 (0,10)$ und für $\log K_{[\text{ScEDTA}]^-} = 25,59 (0,09)$. Die Werte zeigen eine bessere Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Allerdings nähern sich die Stabilitätskonstanten einander an, also die Konstante des Eisenkomplexes wird höher und die des Scandiumkomplexes wird niedriger.

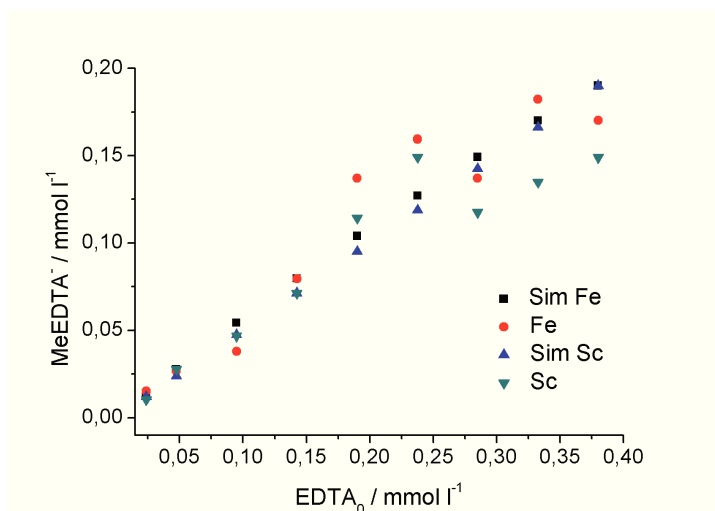


Abbildung 5.67: Komplexkonzentrationen der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

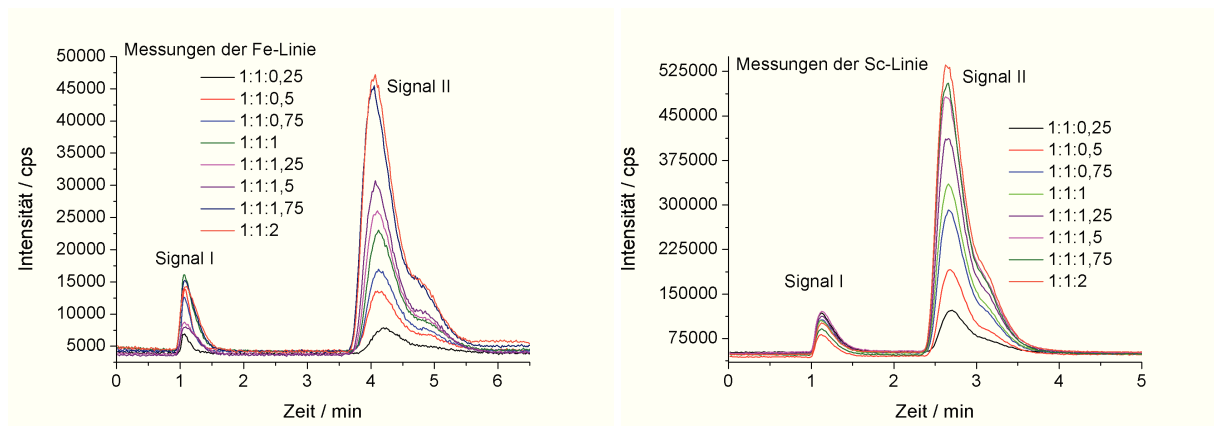


Abbildung 5.68: Chromatogramme der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 4. Trennsäule VB-TMA, Eluent: 60 mmol l^{-1} NH_4NO_3 , links: Fe-Linie, rechts: Sc-Linie.

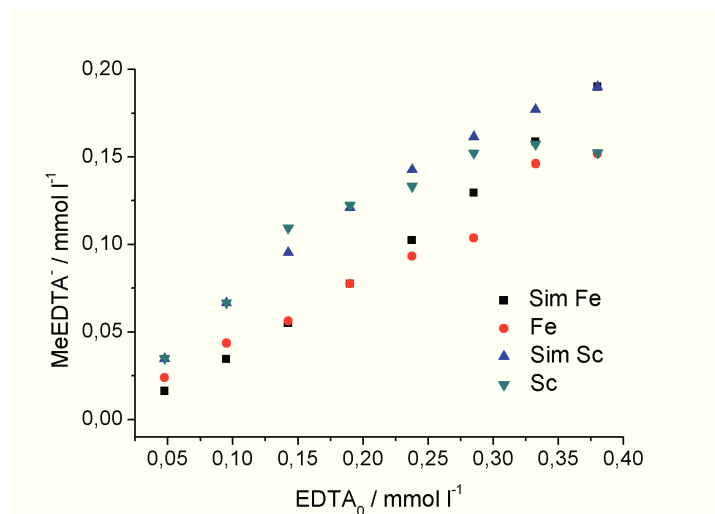


Abbildung 5.69: Komplexkonzentrationen der Fe:Sc:EDTA-Modelle pH 4 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Fe:Ga:EDTA-Modell

Die Chromatogramme der Fe:Ga:EDTA-Modelle sind in Abbildung 5.70 zusammengestellt. Dabei fällt auf, dass sowohl bei den Messungen der Eisen- als auch bei der Galliumlinie ein Abbau des Komplexsignals zu erkennen ist, da alle Signalfächen mit Erhöhung der EDTA-Konzentration zunehmen.

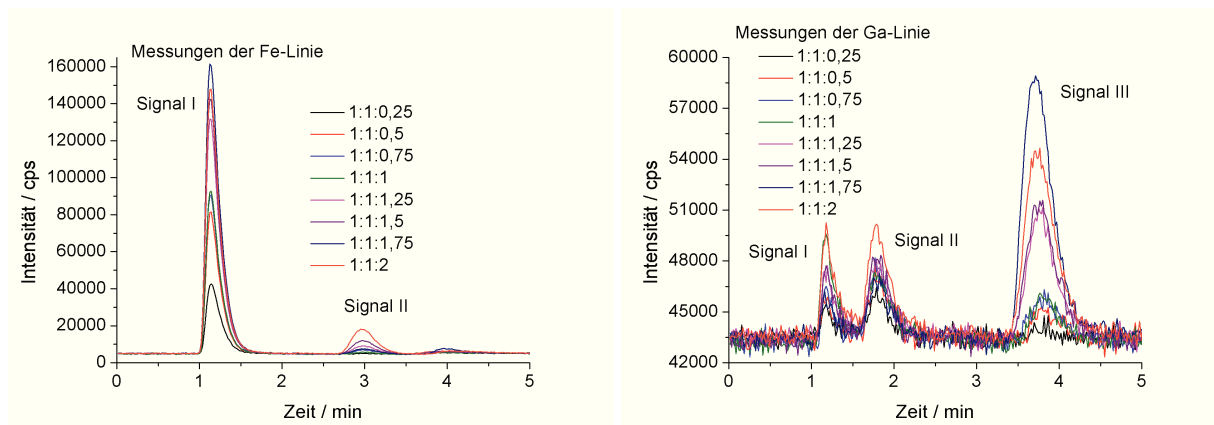


Abbildung 5.70: Chromatogramme der Ga:Fe:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Fe-Linie, rechts: Ga-Linie.

Bei den Messungen der Eisenlinie entspricht Signal I der Spezies mit dem größten Anteil, bei den Messungen der Galliumlinie hat das Komplexsignal (Signal III) den größten Anteil. Für die Auswertung werden die Signale I und II bei den Eisensignalen und Signale II und III für die Galliumsignale verwendet. Die erhaltenen Messdaten und ihre lineare Regression sind in Abbildung 5.71 dargestellt.

Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[\text{GaEDTA}]^-} = 24,56 (0,04)$ und für $\log K_{[\text{FeEDTA}]^-} = 25,28 (0,08)$. Diese Werte stimmen gut mit den Literatur überein. Die Abweichung kann mit dem teilweisen Speziesabbau erklärt werden, da vereinfachend angenommen wird, dass die verwendeten Signale nur aus Abbauprodukten und keinen freien Ionen bestehen.

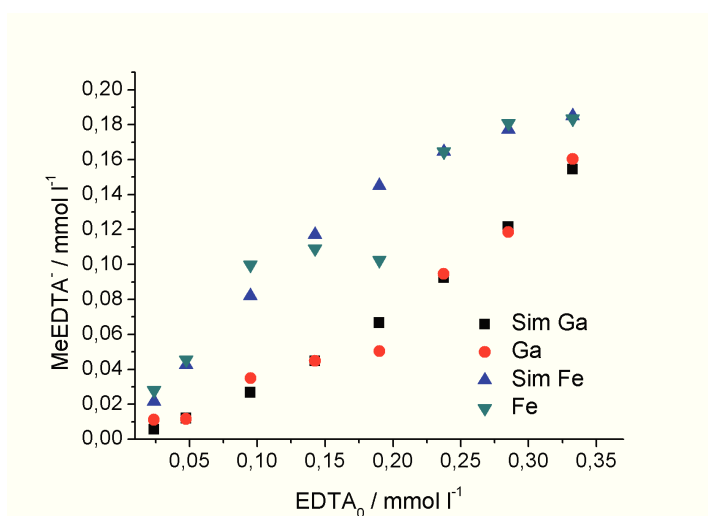


Abbildung 5.71: Komplexkonzentrationen der Fe:Ga:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Sc:In:EDTA-Modell

Als nächstes wird das Sc:In:EDTA-System näher beschrieben. In Abbildung 5.72 sind die Chromatogramme dargestellt. In Abwesenheit von Eisenionen findet kein Speziesabbau statt. Die beiden Komplexsignale (jeweils Signal II) nehmen mit steigendem EDTA-Gehalt zu, während die freien Ionen (Signal I) abnehmen. Bei den Messungen der Scandiumlinie tritt noch eine höher geladene Scandiumspezies auf, die auch mit steigendem EDTA-Gehalt abnimmt.

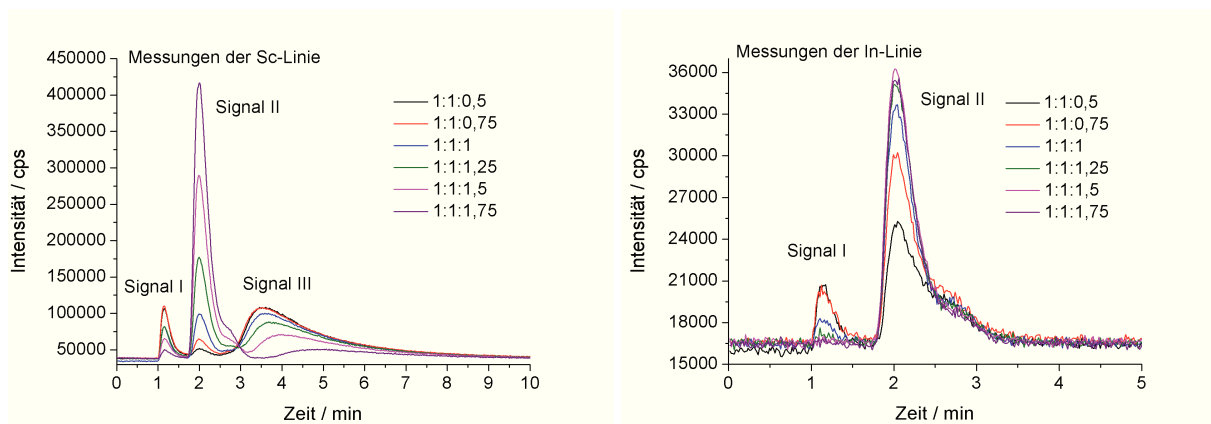


Abbildung 5.72: Chromatogramme der Sc:In:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Sc-Linie, rechts: In-Linie.

In Abbildung 5.73 ist die Simulation der Messdaten zu sehen. Die Stabilitätskonstanten sind

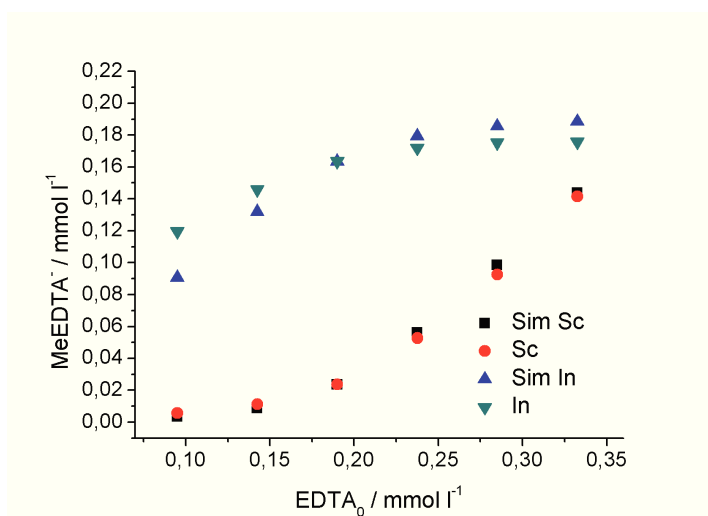


Abbildung 5.73: Komplexkonzentrationen der Sc:In:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

$\log K_{[\text{ScEDTA}]^-} = 25,77 (0,02)$ und für $\log K_{[\text{InEDTA}]^-} = 27,24 (0,07)$. Die simulierten Werte stimmen gut mit den Literaturdaten überein.

Cr:In:EDTA-Modell

Im Folgenden sind die Chromatogramme der Cr:In:EDTA-Modelle in Abbildung 5.74 gezeigt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich der $[\text{CrEDTA}]^-$ -Komplex erst ausbildet, wenn alle

Indiumionen komplexiert sind. Dies liegt an dem großen Unterschied zwischen den beiden Stabilitätskonstanten, der etwa vier Größenordnungen umfasst.

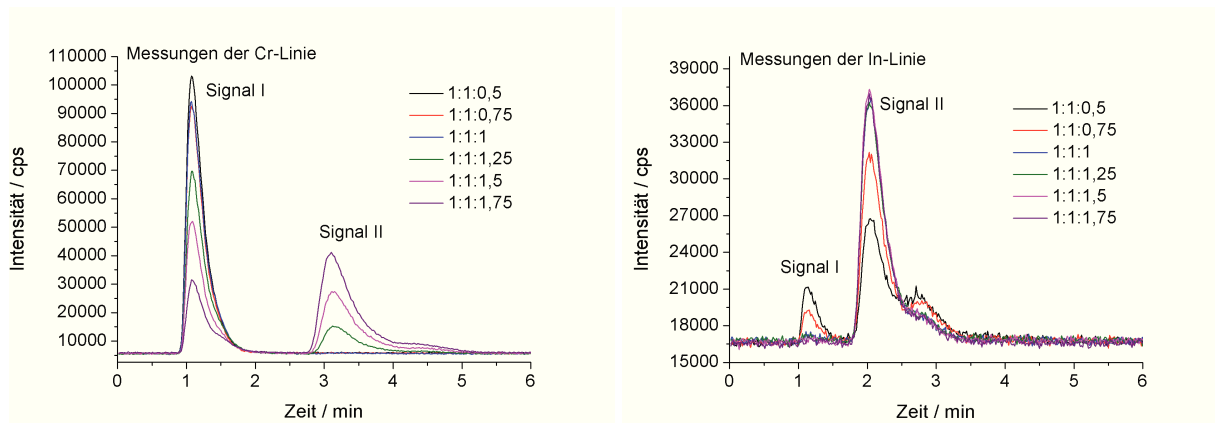


Abbildung 5.74: Chromatogramme der Cr:In:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Cr-Linie, rechts: In-Linie.

In den drei Modellen mit den niedrigsten EDTA-Gehalten wird kein $[\text{CrEDTA}]^-$ -Signal detektiert. In Abbildung 5.75 sind die Messdaten und deren Simulation dargestellt.

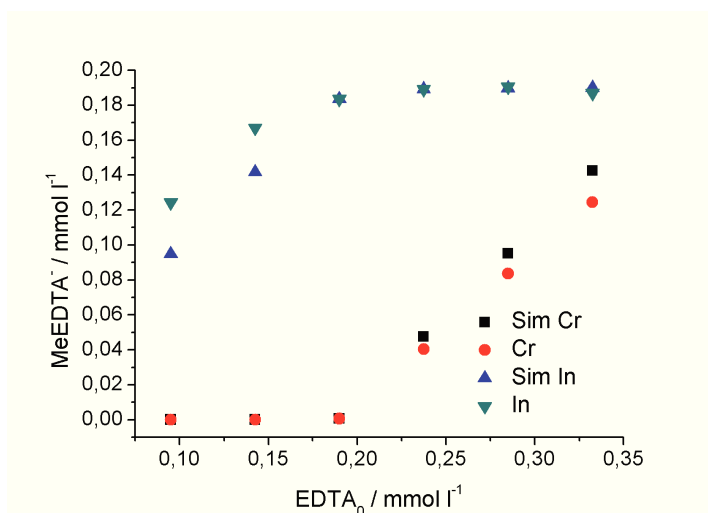


Abbildung 5.75: Komplexkonzentrationen der Cr:In:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[\text{CrEDTA}]^-} = 22,51 (0,04)$ und für $\log K_{[\text{InEDTA}]^-} = 26,30 (0,06)$. Die bestimmten Konstanten liegen jeweils eine Größenordnung unterhalb des Literaturwertes. Ein Problem ist der Abstand zwischen den Stabilitätskonstanten. Dieser ist sehr groß, so dass nicht sicher ist, dass noch von einem kompetitiven Gleichgewicht ausgegangen werden kann.

Ga:In:EDTA-Modell

Bei den Messungen der Ga:In:EDTA-Modelle werden bei den beiden Modellen mit den niedrigsten EDTA-Gehalten keine $[\text{GaEDTA}]^-$ -Komplexe detektiert. In Abbildung 5.76 sind die Chromatogramme zusammengefasst.

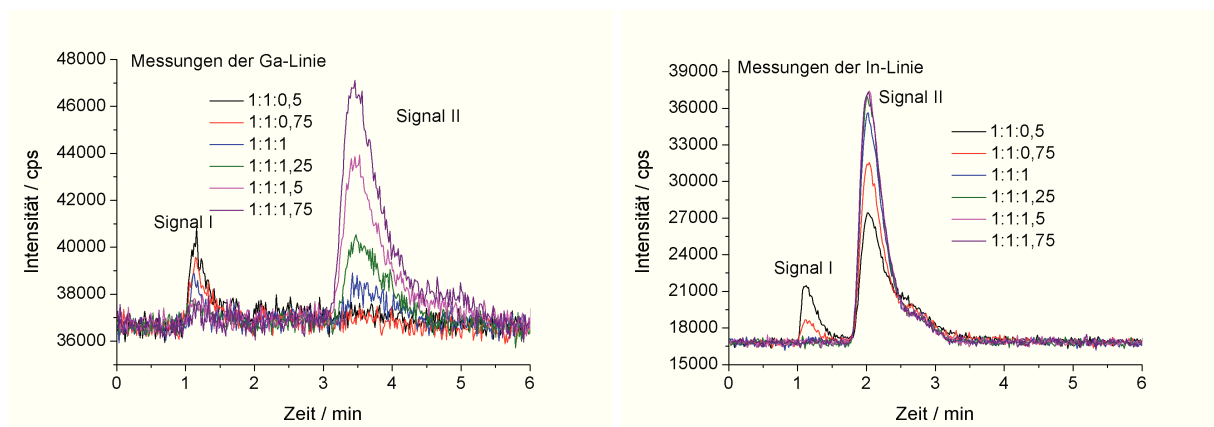


Abbildung 5.76: Chromatogramme der Ga:In:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Ga-Linie, rechts: In-Linie.

Die Auftragung der Messdaten und der simulierten Daten ist in Abbildung 5.77 dargestellt.

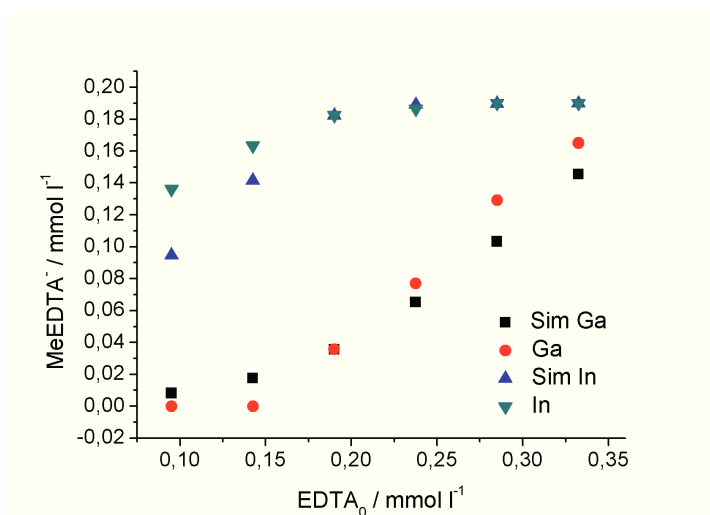


Abbildung 5.77: Komplexkonzentrationen der Ga:In:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[\text{GaEDTA}]^-} = 26,19 (0,08)$ und für $\log K_{[\text{InEDTA}]^-} = 27,01 (0,07)$. Die Stabilitätskonstante des Indiumkomplexes stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein. Der Galliumwert weicht um fast zwei Größenordnungen nach oben ab.

Cr:Sc:EDTA-Modell

Die Messungen der Cr:Sc:EDTA-Modelle sind in Abbildung 5.78 zusammengefasst. Bei diesen Modellen wird der $[\text{CrEDTA}]^-$ -Komplex erst ab einem Verhältnis von 1:1:1,25 in nennenswerten Konzentrationen gefunden.

In Abbildung 5.79 sind die Messdaten und die simulierten Daten dargestellt. Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[\text{CrEDTA}]^-} = 21,40 (0,08)$ und für $\log K_{[\text{ScEDTA}]^-} = 25,39 (0,03)$. Der Wert der Stabilitätskonstante des Scandiumkomplexes zeigt eine gute Übereinstimmung mit

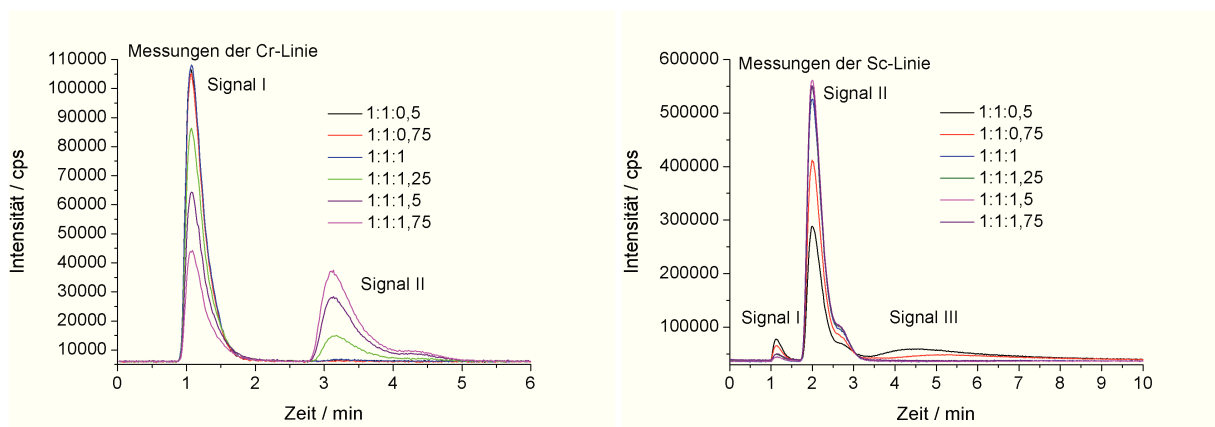


Abbildung 5.78: Chromatogramme der Cr:Sc:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Cr-Linie, rechts: Sc-Linie.

dem Literaturwert. Der Wert für den Chromkomplex liegt zwei Größenordnungen unterhalb des erwarteten Wertes.

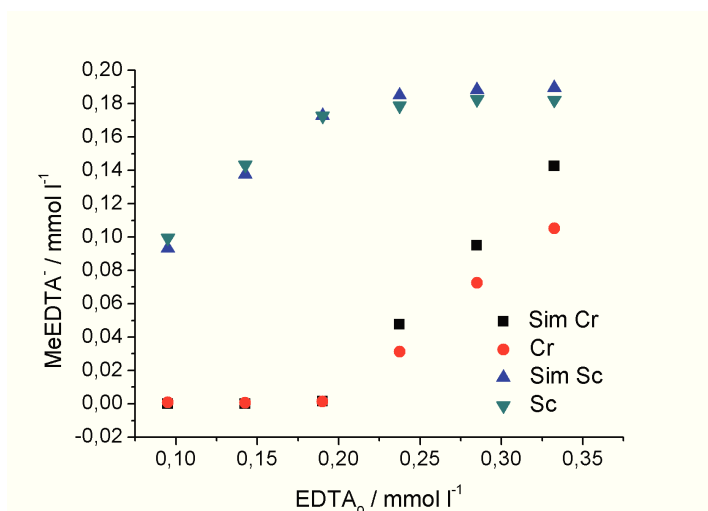


Abbildung 5.79: Komplexkonzentrationen der Cr:Sc:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Ga:Sc:EDTA-Modell

In Abbildung 5.80 sind die Chromatogramme der Ga:Sc:EDTA-Modelle zusammengefasst. Bei dieser Metallkombination sind in allen Modellen die jeweiligen Komplexsignale detektiertbar.

Die Auswertung der Messdaten ist in Abbildung 5.81 mit den simulierten Daten gezeigt.

Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[\text{GaEDTA}]^-} = 25,69 (0,04)$ und für $\log K_{[\text{ScEDTA}]^-} = 25,26 (0,04)$. Ähnlich wie bei dem Fe:In:EDTA-Modell zeigt die simulierte Stabilitätskonstante des Galliumkomplexes einen höheren Wert als die des Scandiumkomplexes. In diesem Fall verlaufen beide Komplexkonzentrationen in einer leicht nach oben konvexen Funktion.

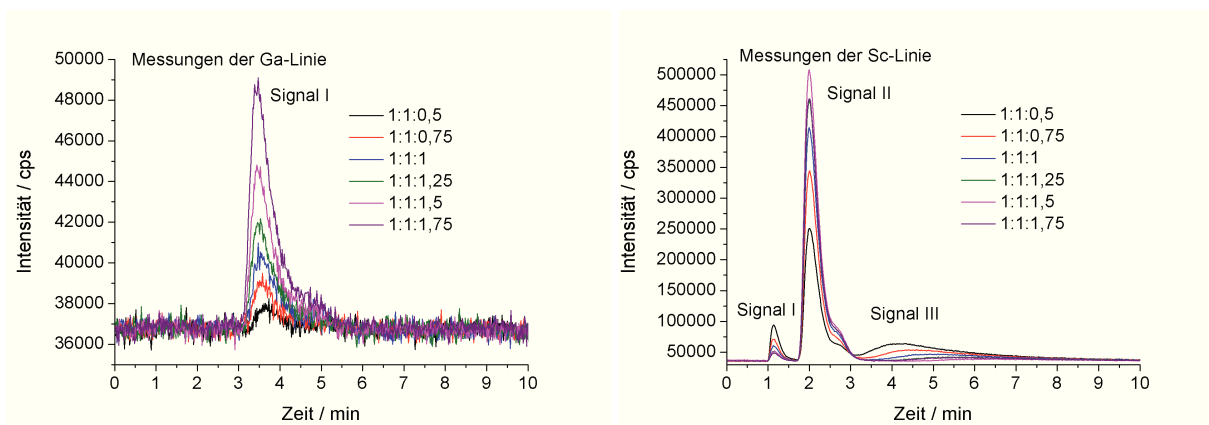


Abbildung 5.80: Chromatogramme der Cr:Sc:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Ga-Linie, rechts: Sc-Linie.

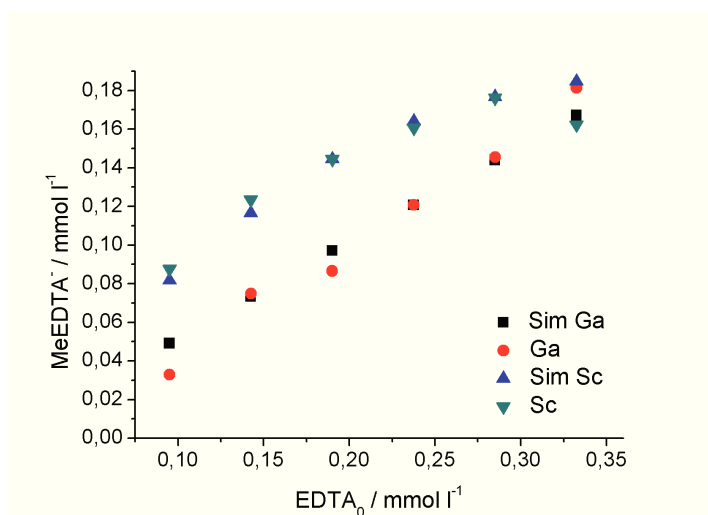


Abbildung 5.81: Komplexkonzentrationen der Ga:Sc:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

Cr:Ga:EDTA-Modell

Als letztes Modell wird das Cr:Ga:EDTA-Modell vorgestellt. Die Chromatogramme sind in Abbildung 5.82 zusammengefasst.

Für die Auswertung (siehe Abbildung 5.83) können alle Modelllösungen verwendet werden, allerdings sind die Intensitäten des $[\text{CrEDTA}]^-$ -Komplexes bei niedrigen EDTA-Gehalten sehr schwach. Die Integration dieser Signale ist schwierig, da sich die Signale kaum vom Untergrund unterscheiden.

Die Stabilitätskonstanten sind $\log K_{[\text{CrEDTA}]^-} = 20,97 (0,04)$ und für $\log K_{[\text{GaEDTA}]^-} = 25,64 (0,06)$. Der Wert der Stabilitätskonstanten des Galliumkomplexes liegt damit eine Größenordnung zu hoch, während die des Chromkomplexes fast vier Größenordnungen zu niedrig liegt.

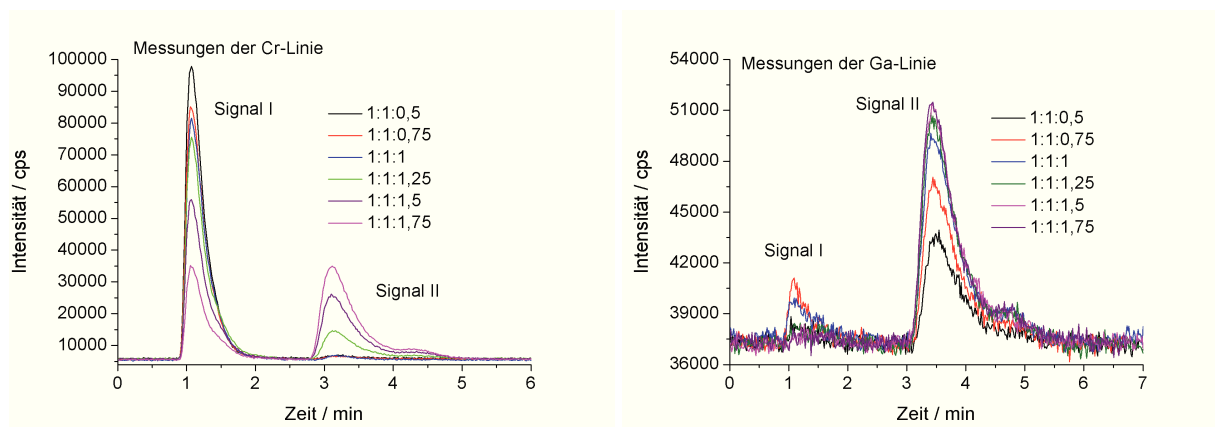


Abbildung 5.82: Chromatogramme der Cr:Ga:EDTA-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: $120 \text{ mmol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, links: Cr-Linie, rechts: Ga-Linie.

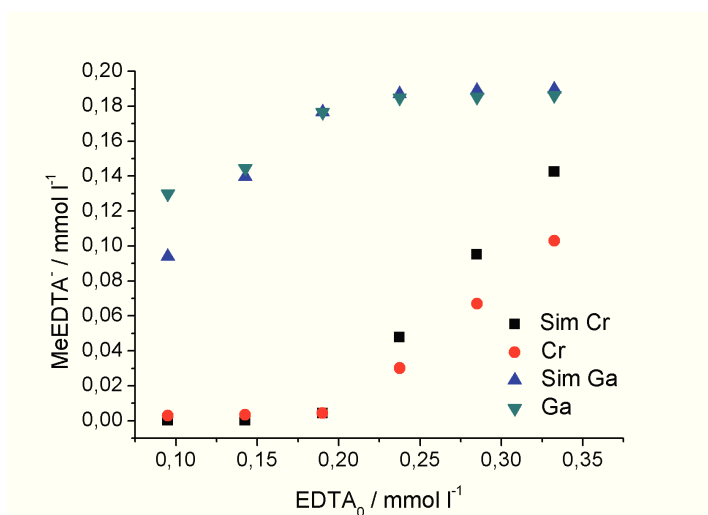


Abbildung 5.83: Komplexkonzentrationen der Cr:Ga:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration.

In Tabelle 5.7 sind die simulierten Stabilitätskonstanten aller Messungen mit der Anionenaustauschersäule zusammengefasst.

Die simulierten Stabilitätskonstanten zeigen teilweise sehr gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten, teilweise aber große Abweichungen. Die Streuung der Messdaten ist bei den Eisenmodellen am größten, wie an den Abweichungen der simulierten von den gemessenen Daten zu sehen ist. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist der photolytische Abbau des $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexes.

Die geringsten Schwankungen bei den Stabilitätskonstanten zeigen die Scandiummodelle. Die maximale Abweichung beträgt 0,56 bei den logarithmierten Konstanten. Die größte Variation bei den Stabilitätskonstanten haben die Chrommodelle. Die simulierten Daten reichen von $\log K_{[\text{CrEDTA}]^-} = 20,97$ bis 24,82.

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 5.8 die Ergebnisse der Messungen mit der Kationen- und Anionenaustauschersäule zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Vergleich der bekannten und simulierten Stabilitätskonstanten (als logK-Werte).

	[CrEDTA] [−]	[FeEDTA] [−]	[GaEDTA] [−]	[InEDTA] [−]	[ScEDTA] [−]
Literatur ^[11, 12, 15]	23,4	25,1	24,26	27,46	25,66
Gegenion					
Cr ³⁺		25,24 (0,23)	27,26 (0,07)	26,30 (0,06)	25,39 (0,03)
Fe ³⁺	24,82 (0,08)		24,56 (0,04)	26,46 (0,08)	25,10 (0,15)
Ga ³⁺	20,97 (0,09)	25,28 (0,08)		27,01 (0,07)	25,26 (0,04)
In ³⁺	22,51 (0,04)	26,63 (0,13)	26,19 (0,08)		25,77 (0,02)
Sc ³⁺	21,40 (0,08)	25,82 (0,13)	27,24 (0,07)	28,63 (0,05)	

Tabelle 5.8: Vergleich der bestimmten Stabilitätskonstanten. Messungen werden mit Kationen- (MW03) und Anionenaustauschersäule (VB-TMA) durchgeführt.

	[CrEDTA] [−]		[FeEDTA] [−]		[GaEDTA] [−]	
Säule	MW03	VB-TMA	MW03	VB-TMA	MW03	VB-TMA
Literatur	23,40		25,10		24,26	
Gegenion						
Cr ³⁺			24,15	25,24	27,26	25,64
Fe ³⁺	23,42	24,82			25,12	24,56
Ga ³⁺	21,14	20,97	24,15	25,28		
In ³⁺	24,29	22,51	25,39	26,63	25,66	26,19
Sc ³⁺	22,56	21,40	25,09	25,82	24,84	25,69

	[InEDTA] [−]		[ScEDTA] [−]	
Säule	MW03	VB-TMA	MW03	VB-TMA
Literatur	27,46		25,66	
Gegenion				
Cr ³⁺	25,77	26,30	26,04	25,39
Fe ³⁺	27,69	26,46	25,83	25,10
Ga ³⁺	27,10	27,01	24,98	25,26
In ³⁺			25,65	25,77
Sc ³⁺	28,63	27,24		

Die Stabilitätskonstanten, die mit den beiden Säulen bestimmt worden, zeigen vor allem bei den Indium- und Scandiummodellen gute Übereinstimmungen. Bei den Chrom-, Eisen- und Galliummodellen sind die Unterschiede zwischen den beiden Trennungsmethoden deutlich größer.

Bei den Eisenmodellen ergeben die kationischen Messungen eine eher niedrigere Stabilitätskonstante ($\log K_{Fe} = 24,15\text{--}25,39$), während bei den anionischen Messungen eine größere Stabilitätskonstante ($\log K_{Fe} = 25,24\text{--}26,63$) aus der Simulation berechnet wird. Dies kann auf die Vereinfachung, dass das erste Eisensignal nur dem Abbauprodukt des [FeEDTA][−]-Komplexes besteht, zurückzuführen sein.

Bei dem Indiummodell verläuft der Trend entgegengesetzt. Die anionisch bestimmten Stabilitätskonstanten sind im Schnitt niedriger ($\log K_{In} = 26,30\text{--}27,24$) und die kationischen höher ($\log K_{In} = 25,77\text{--}28,63$). Bei den restlichen Modellen ergibt sich kein Trend bezüglich der verwendeten Säule.

Insgesamt liefert die Methode gute Ergebnisse für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von dreiwertigen Metallionen mit dem Liganden EDTA. Allerdings muss die Stabilitätskonstante des Konjunkt-Komplexes bekannt sein, da diese für die Simulation benötigt wird. Zur besseren Bewertung sollten noch weitere Modellsysteme untersucht werden, die keine photolytisch aktive Substanz, wie $[\text{FeEDTA}]^-$ enthalten.

5.3.2 Ladungsbestimmungen an $\text{Me}_1:\text{Me}_2:\text{EDTA}$ -Modellen

Die Ladungsbestimmung wird, wie zuvor bei den kationischen Trennungen beschrieben, durchgeführt. Der Eluent wird zwischen 120 und 30 mmol l^{-1} NH_4NO_3 variiert. Als Durchflussmarker wird ein Magnesiumstandard gemessen. Um die effektiven Ladungen den formalen Ladung genau zuordnen zu können, werden Sulfat- und Chloridionen charakterisiert. In Abbildung 5.84 sind die Messdaten der Standardionen und die Regression dargestellt.

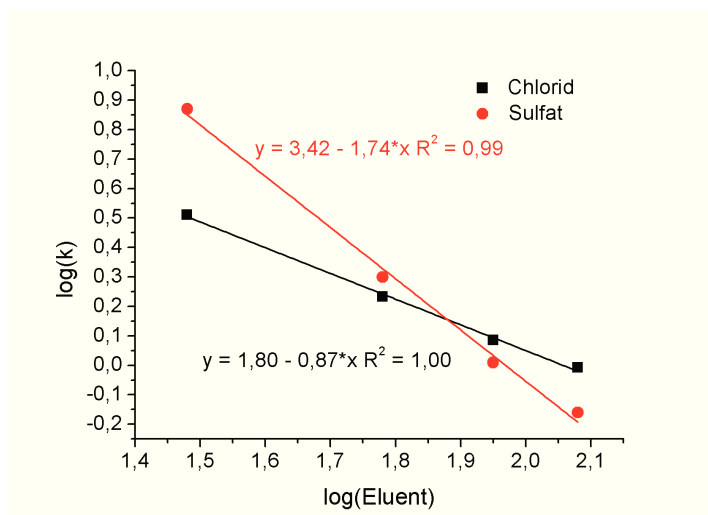


Abbildung 5.84: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Analyten. Vergleichsmessungen mit Anionen definierter Ladung: Chlorid (-1) und Sulfat (-2).

Aus der Steigung der Regressionsgeraden ergeben sich die effektiven Ladungen für Chlorid von +0,87 und für Sulfat von +1,74. Somit sind die Abweichungen von den formalen Ladungen geringer als bei den Messungen mit der Kationenaustauschersäule. Bei den beiden Standardanionen ist eine Umkehr der Elutionsreihenfolge in Abhängigkeit der Eluentenkonzentration zu erkennen.

Für das $\text{Fe}:\text{In}:\text{EDTA}$ -Modell sind die Chromatogramme der Eluentenvariation in Abbildung 5.85 zusammengestellt.

Bei den Messungen der Eisenlinie werden drei Signale detektiert, während bei den Messungen der Indiumlinie ein Signal detektiert wird. Die Auswertung des ersten Eisensignals kann nicht durchgeführt werden, da das Signal vor der bestimmten Durchflusszeit eluiert und somit negative Kapazitätsfaktoren erhalten werden.

Signal II der Messung der Eisenlinie weist eine schwache negative Ladung (-0,30) auf (siehe Abbildung 5.86). Dabei handelt es sich um das erste Abbauprodukt des $[\text{FeEDTA}]^-$ -

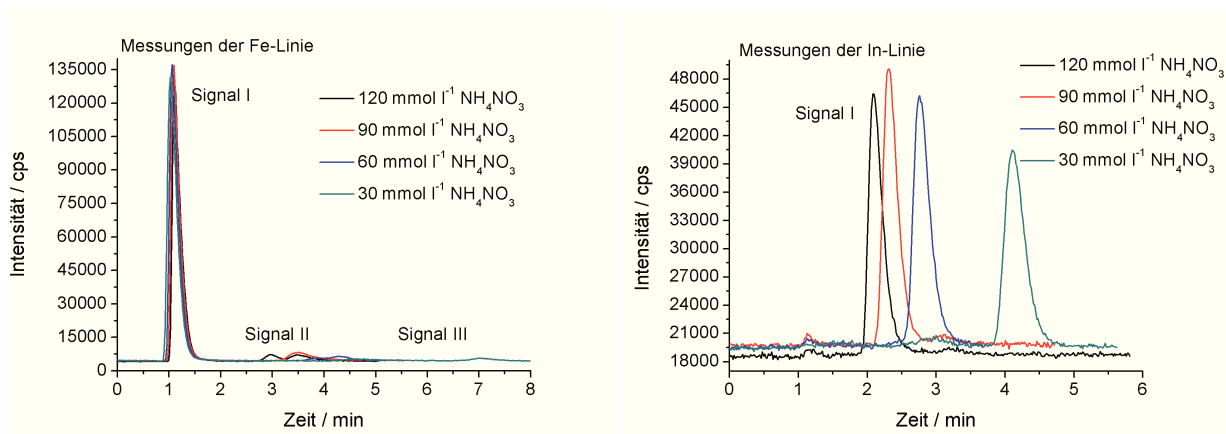


Abbildung 5.85: Chromatogramme der Fe:In:EDTA-Modelle pH 3, 1:1:1,5. Trennsäule VB-TMA, links: Fe-Linie, rechts: In-Linie.

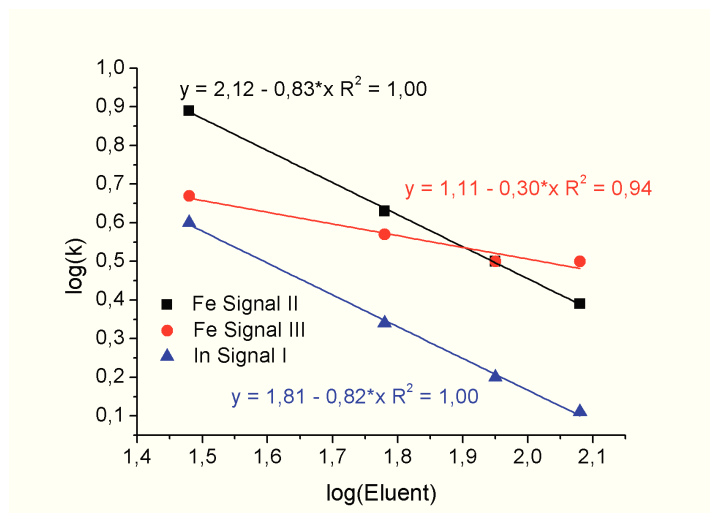


Abbildung 5.86: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Spezies in den Fe:In:EDTA-Modellen. Gemessen wird die Modelllösung mit dem Verhältnis 1:1:1,5. Der Eluent wird zwischen 30 und 120 mmol l^{-1} NH_4NO_3 variiert.

Komplexes dem FeED3A_{aq} . Signal III hat eine Ladung von -0,83, was einer formalen Ladung von -1 entspricht und kann der $[\text{FeEDTA}]^-$ -Spezies zugeordnet werden.

Signal I der Messungen der Indiumlinie zeigt eine effektive Ladung von -0,82 und kann somit als $[\text{InEDTA}]^-$ -Spezies identifiziert werden.

Bei den Messungen des Ga:Fe:Modelles (1:1:1,5) werden jeweils zwei Signale pro Element detektiert. Das erste Eisensignal kann allerdings nicht ausgewertet werden, da es vor der Durchflusszeit eluiert. In Abbildung 5.87 sind die Messdaten und deren Regression dargestellt.

Die effektive Ladung des zweiten Eisensignals ist -0,84. Dies entspricht der formalen Ladung -1. Signal II der Messungen der Eisenlinie entspricht dem $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplex.

Das erste Signal der Messung der Galliumlinie weist eine leichte negative Ladung auf (-0,07). Es handelt sich wahrscheinlich um ein Abbauprodukt (GaED3A_{aq}). Signal II zeigt eine Ladung von -0,87, wodurch diesem Signal die $[\text{GaEDTA}]^-$ -Spezies zugeordnet werden kann.

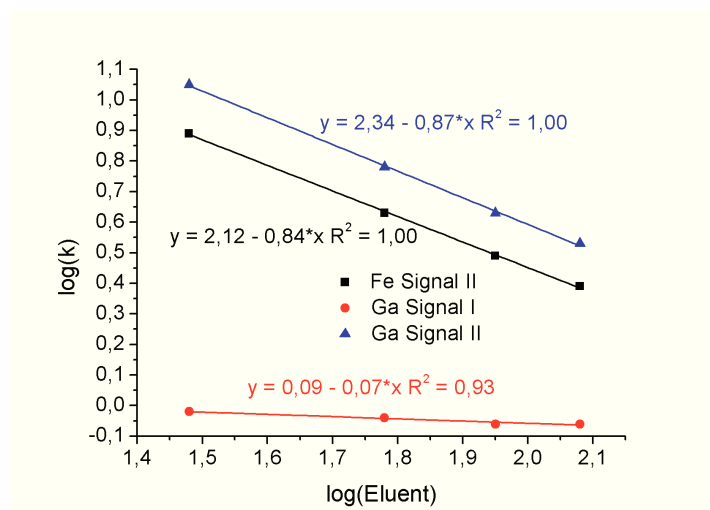


Abbildung 5.87: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Spezies in den Ga:Fe:EDTA-Modellen. Gemessen wird die Modelllösung mit dem Verhältnis 1:1:1,5. Der Eluent wird zwischen 30 und 120 mmol l⁻¹ NH₄NO₃ variiert.

Die Messungen der Fe:Sc:EDTA-Modelllösung ergibt drei Eisen- und zwei Scandiumsignale. Von beiden Metallen kann das erste Signal nicht ausgewertet werden. Die erhaltenen Messdaten mit Regression sind in Abbildung 5.88 dargestellt.

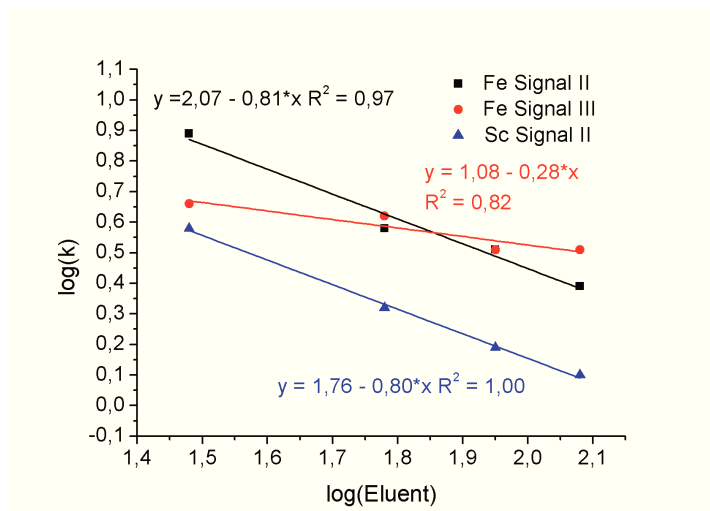


Abbildung 5.88: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Spezies in den Fe:Sc:EDTA-Modellen. Gemessen wird die Modelllösung mit dem Verhältnis 1:1:1,5. Der Eluent wird zwischen 30 und 120 mmol l⁻¹ NH₄NO₃ variiert.

Signal II der Messungen der Eisenlinie entspricht mit einer effektiven Ladung von -0,81 dem [FeEDTA]⁻-Komplex. Die Eisenspezies, der das dritte Signal entspricht, weist eine niedrigere Ladung von -0,28 auf. Somit muss es sich um eine niedriger geladene Spezies als den Komplex handeln. Das Scandiumsignal entspricht mit einer effektiven Ladung von -0,80 dem [ScEDTA]⁻-Komplex.

Die Messungen des Cr:Fe:EDTA-Modells ergeben jeweils drei Signale für beide Metalle, allerdings kann das erste Signal in beiden System nicht ausgewertet werden. In Abbildung 5.89 sind die Messdaten und deren Regression zusammengefasst.

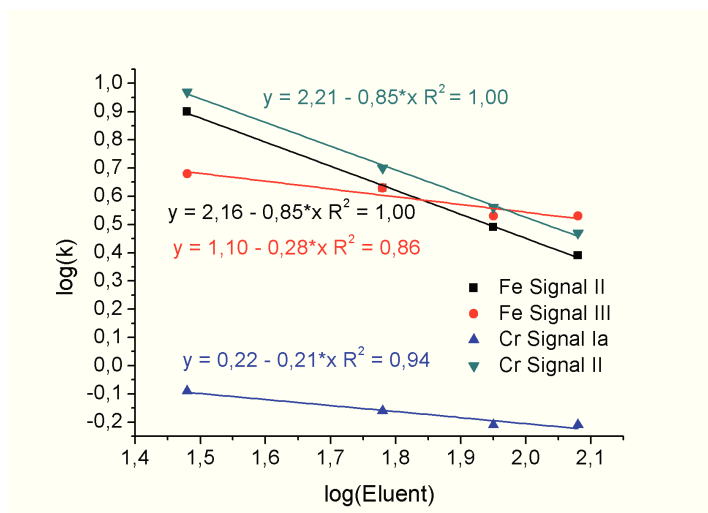


Abbildung 5.89: Doppellogarithmische Auftragung der Messdaten zur Bestimmung der Ladung der Spezies in den Cr:Fe:EDTA-Modellen. Gemessen wird die Modelllösung mit dem Verhältnis 1:1:1,5. Der Eluent wird zwischen 30 und 120 mmol l⁻¹ NH₄NO₃ variiert.

Das zweite Eisensignal und das dritte Chromsignal weisen die gleiche effektive Ladung von -0,85 auf. Dies entspricht dem [FeEDTA]⁻ und dem [CrEDTA]⁻-Komplex. Das dritte Eisensignal und das zweite Chromsignal zeigen eine schwächere effektive Ladung von -0,28 und -0,21. Die Identifizierung dieser Signale ist nicht eindeutig. Die Signale sind von den Konzentration sehr gering. Signal Ia der Chrommessungen ist eine Schulter von Signal I.

5.4 Chromatographische Charakterisierung von Modelllösungen mit Oxalat

Als zweites Versuchssystem wird ein Oxalatsystem gewählt. Oxalat ist ein zweizähniger Ligand und kann mit Metallionen einen *mono*-, *di*- und *tri*-Komplex bilden. Werden dreiwertige Metallionen gewählt, werden die Ladungen +1, -1 und -3 für die drei Komplexe erhalten. Somit können die Metallspezies sowohl mit anionischen als auch kationischen Austauschersäulen separiert werden. Die Untersuchungen werden an dem Al:Cr:Ox-Modell durchgeführt, da zwei Metalle mit relativ empfindlichen Linien im ICP-AES benötigt werden. In Tabelle 5.9 sind die Stabilitätskonstanten der Aluminium- und Chromoxalatkomplexe zusammengefasst.

Aluminium geht die stabileren Verbindungen mit Oxalat ein. Bei dem *di*-Komplex besitzt Chrom die größere Stabilitätskonstante, aber in Kombination mit der ersten Komplexbildungsstufe bleibt der AlOx₂⁻-Komplex der stabilere.

In Abbildung 5.90 sind die Messungen der kationischen Trennung und in Abbildung 5.91 die Messungen der anionischen Trennung dargestellt. Dabei werden die Oxalatgehalte den

Tabelle 5.9: Stabilitätskonstanten der AlOx_x - und CrOx_x -Komplexe.

Komplex	logK	Komplex	logK
AlOx^+	7,73	CrOx^+	6,63
AlOx_2^-	5,68	CrOx_2^-	5,70
AlOx_3^{3-}	3,68	CrOx_3^{3-}	4,50

Messungen angepasst. So sind bei den kationischen Messungen niedrigere Oxalatgehalte verwendet worden, da hierbei die höheren Oxalatkomplexe im Durchflussvolumen eluieren und nur der *mono*-Komplex und die freien Ionen getrennt werden können. Im Gegensatz dazu können bei den anionischen Trennungen der *di*- und *tri*-Komplex getrennt werden, während der *mono*-Komplex und die freien Ionen im Durchflussvolumen eluieren.

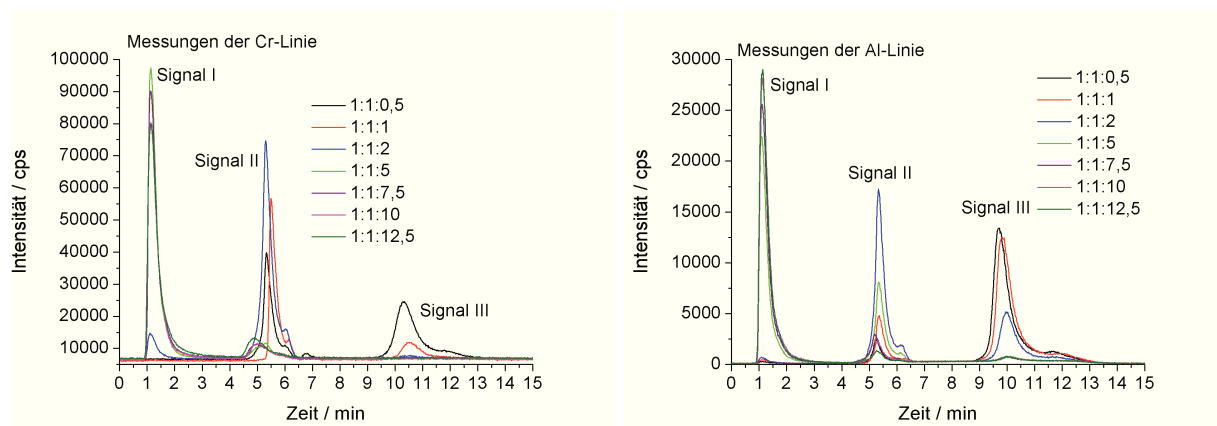


Abbildung 5.90: Chromatogramme der Cr:Al:Ox-Modelle pH 3. Trennsäule MW03a, Gradientenprogramm: KA03B08, links: Cr-Linie, rechts: Al-Linie.

Bei der kationischen Trennung werden drei Signale erhalten, dabei eluieren der *di*- und *tri*-Komplex im Durchflussvolumen (siehe Abbildung 5.90). Signal II entspricht dem *mono*-Komplex, der bei einem molaren Verhältnis von 1:1:2 sein Maximum hat. Bei höheren Oxalatkonzentrationen werden hauptsächlich der *di*- und *tri*-Komplex gebildet, weshalb Signal II wieder abnimmt. Signal III ist nur bei sehr niedrigen Oxalatgehalten detektierbar, da ansonsten keine freien Ionen vorliegen. Bei den Messungen der Chromlinie sind weniger freie Ionen und dafür größere Komplexsignalflächen detektierbar. Das lässt darauf schließen, dass Chrom der stärkere Komplexpartner für Oxalat ist. Die Schultern an den Signalen sind der schlechten Performance der Säule geschuldet.

Für die Messungen mit der anionischen Trennsäule werden zwei unterschiedliche Eluentkonzentrationen gewählt, damit alle Signale mit relativ guten Signalthöhen gemessen werden können (siehe Abbildung 5.91). Signal I entspricht hierbei den freien Metallionen und dem *mono*-Komplex. Bis zu einem molaren Oxalatverhältnis von 2 steigt Signal I an, danach werden hauptsächlich die höheren Komplexe gebildet und das Signal wird niedriger. Signal II entspricht dem *di*-Komplex, Signal III dem *tri*-Komplex. Der *di*-Komplex hat sein Maximum bei dem Verhältnis 1:1:5, bei höheren Verhältnissen überwiegt der *tri*-Komplexanteil. Bei den

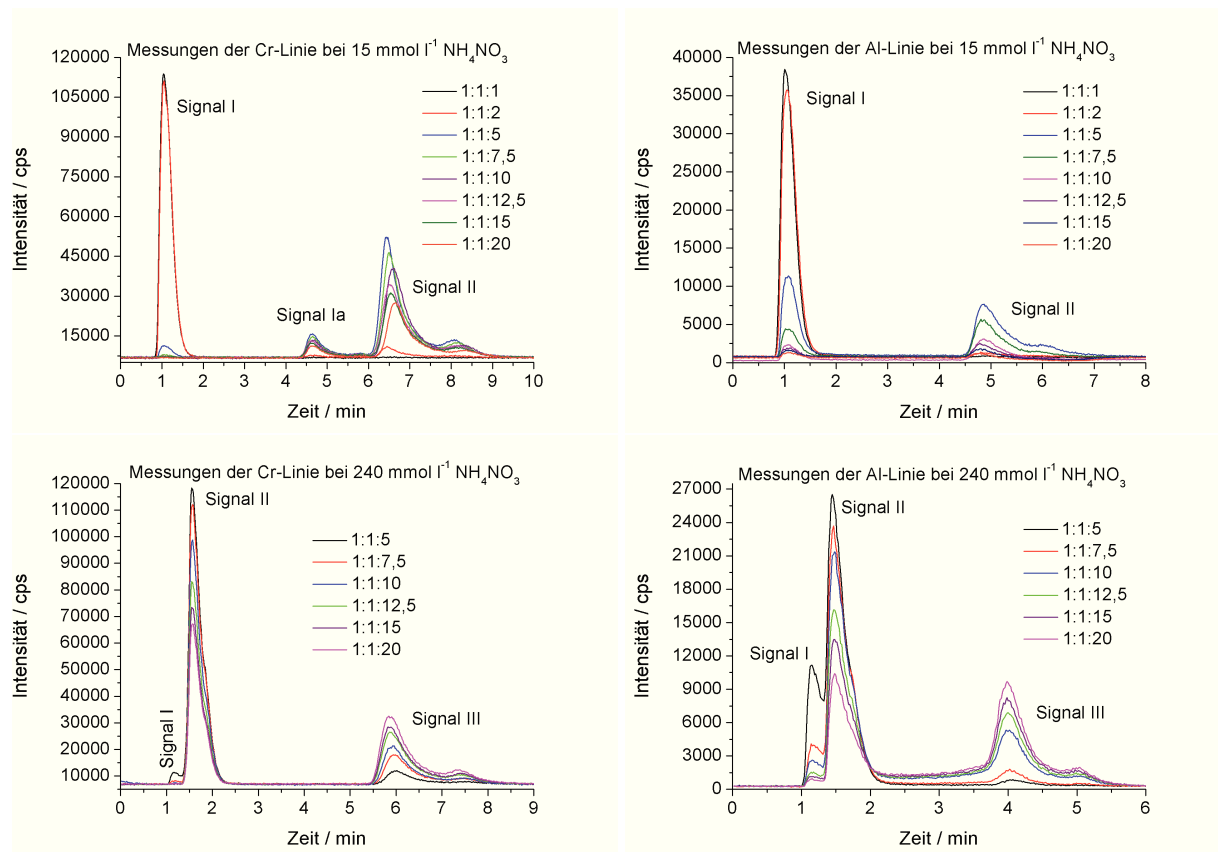


Abbildung 5.91: Chromatogramme der Cr:Al:Ox-Modelle pH 3. Trennsäule VB-TMA, Eluent: 15 bzw. 240 mmol l⁻¹ NH₄NO₃, links: Cr-Linie; oben 15 unten 240 mmol l⁻¹ NH₄NO₃, rechts: Al-Linie; oben 15 unten 240 mmol l⁻¹ NH₄NO₃.

Messungen der Chromlinie tritt noch ein weiteres unidentifiziertes Signal Ia auf. Bei dem *di*- und *tri*-Komplex ist die Verteilung zwischen den beiden Metallen ausgeglichener und erst bei der Auswertung wird der stärkere Komplexpartner bestimmt.

Bei den Messungen der Aluminiumlinie bei einer Eluentenkonzentration von 240 mmol l⁻¹ NH₄NO₃ kann der Zerfall des *tri*-Komplexes an der Wanne zwischen Signal II und III erkannt werden. Bei den entsprechenden Messungen der Chromlinie tritt dieser Effekt nicht auf, da die Ligandenaustauschgeschwindigkeit von Chromionen wesentlich niedriger ist als die von Aluminiumionen. ^[68]

In Abbildung 5.92 sind die gemessenen und berechneten Speziesverteilung zusammengefasst. Es fällt auf, dass Aluminium nach der Berechnung der Speziesverteilungen mit den Literaturdaten der stärkere Komplexpartner sein sollte. Die Messdaten zeigen allerdings ein anderes Bild, hierbei sind jeweils die [CrOx_x]^y-Komplexe häufiger detektiert worden als die [AlOx_x]^y-Komplexe. Nur bei sehr großem Oxalatüberschuss tritt mehr [Al(Ox)₃]³⁻ als [Cr(Ox)₃]³⁻ auf.

In den Verteilungen werden verschiedene Maxima durchlaufen. Bei starkem Oxalatüberschuss liegen hauptsächlich die freien Ionen vor, dann bildet sich der *mono*-Komplex. Bei weiterer Zugabe von Oxalat können sich der *di*- und schließlich der *tri*-Komplex ausbilden.

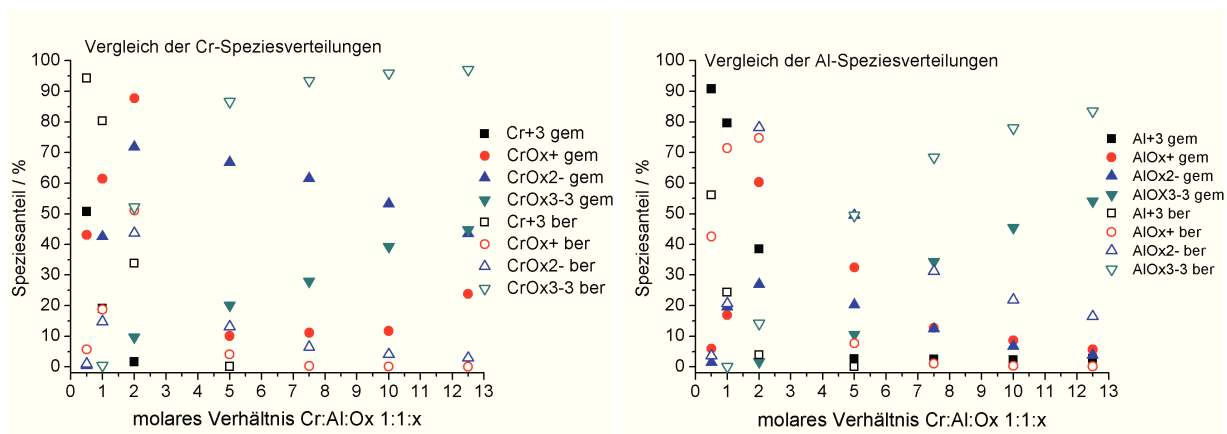


Abbildung 5.92: Vergleich der gemessenen und berechneten Speziesverteilungen der Cr:Al:Ox-Modelle (pH 3). Links: Vergleich der Cr-Speziesverteilungen, rechts: Vergleich der Al-Speziesverteilungen. Die gemessenen Speziesanteile haben die vollen, die berechneten Speziesanteile die halben Symbole.

Dabei werden die maximalen Konzentrationen der *mono*- und *di*-Komplexe jeweils bei dem stöchiometrischen Wert erhalten, also bei 1:1:2 und 1:1:5.

Von dem *tri*-Komplex wird deutlich weniger in den Messungen gefunden als berechnet. Dies wird durch Speziesdesintegration während der chromatographischen Trennung hervorgerufen. Dabei wird ein Ligand vom Komplex gelöst und durch die geladenen funktionellen Gruppen des Austauschermaterials wird entweder der freie Ligand oder der Komplex retardiert, während der andere Teil mit der mobilen Phase eluiert. Somit trennen sich der Ligand und der Komplex räumlich voneinander und können nicht rekombinieren. Dadurch kann es zu einem Unterbefund an *tri*-Komplex und einem Überbefund an *di*-Komplex. Die Speziesdesintegration ist beim Oxalatoliganden wesentlich höher als beim EDTA-Liganden, da bei den Oxalatokomplexen nur zwei Koordinationstellen gelöst werden müssen und nicht sechs wie bei den EDTA-Komplexen. [68,92]

Die Auswertung der Daten wird wie bei den EDTA-Modellen durchgeführt. Für die $[\text{MeOx}]^+$ -Spezies werden die Messungen mit der Kationenaustauschersäule und für die $[\text{MeOx}_2]^-$ - und $[\text{MeOx}_3]^{3-}$ -Spezies werden die Messungen mit der Anionenaustauschersäule verwendet. In Abbildung 5.93 sind die Messdaten mit Simulation für $[\text{MeOx}]^+$ dargestellt.

Die Interpretation der Ergebnisse ist bei den Ox-Modellen komplexer als bei den EDTA-Modellen, da hierbei nicht nur eine Spezies gebildet, sondern auch wieder abgebaut, bzw. umgebaut wird. Dies kann gut an dem Beispiel der $[\text{MeOx}]^+$ -Spezies beobachtet werden. Bis zu dem Verhältnis von Me:Me:Ox 1:1:2 baut sich die Spezies mit beiden Metallen auf. Danach wird vermehrt der *di*-Komplex gebildet, weshalb die Konzentration des *mono*-Komplexes wieder abnimmt. Die drei Messpunkte mit den niedrigsten Oxalatgehalten werden zur Auswertung herangezogen, da danach die Komplexkonzentration sinkt. Bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten werden $\log K_{[\text{AlOx}]^+} = 5,23$ (0,08) und $\log K_{[\text{CrOx}]^+} = 7,13$ (0,07) erhalten. Die Literaturwerte liegen bei $\log K_{[\text{AlOx}]^+} = 7,73$ und $\log K_{[\text{CrOx}]^+} = 6,63$.

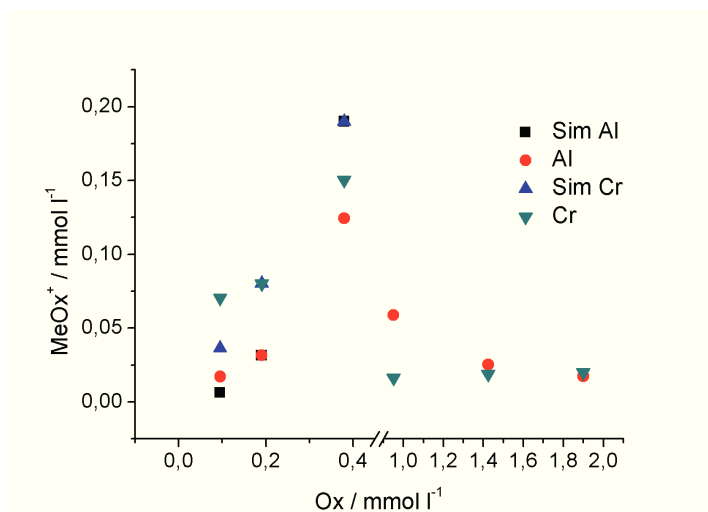


Abbildung 5.93: Komplexkonzentrationen der Cr:Al:Ox-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration. Die Auswertung kann auf die erste Komplexbildungsstufe angewendet werden.

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der *di*- und *tri*-Spezies funktioniert nach der vorgestellten Methode nicht. Der Abbau der Spezies wird in der Simulation nicht berücksichtigt und führt wahrscheinlich zum Fehler. Außerdem wird z. B. der *di*-Komplex durch weitere Koordination eines Liganden an den *mono*-Komplex gebildet. Somit spielt die vorhandene Menge an *mono*-Komplex eine entscheidende Rolle für die Bildung des *di*-Komplexes. Die Simulation geht davon aus, dass das Metallion in der eingesetzten Konzentration für die Koordinierung zur Verfügung steht. Für eine sinnvolle Anpassung muss die Simulation weiter verfeinert werden.

5.5 Chromatographische Charakterisierung ausgewählter Modelle mittels IC-ICP-MS-Kopplung

Wie schon in Kapitel 5.2.6 gezeigt, kommt es bei einigen Modelllösungen vor, dass von dem Komplex mit der niedrigeren Stabilitätskonstante kein Signal detektierbar ist. Dies liegt an der geringen Konzentration der Komplexspezies und an den Nachweisgrenzen des ICP-AES. Deshalb wird beispielhaft für zwei Modelle als Detektor ein ICP-MS (*Agilent 7500c*) mit deutlich sensitiveren Nachweisgrenzen verwendet, wodurch Komplexe noch in sehr niedrigen Konzentrationen detektiert werden können. Die verwendete Messapparatur kann für dieses Experiment benutzt werden, nur die Probenschleife wird auf 20 μl reduziert. Die hohen Eluentkonzentrationen stellen bei dem ICP-MS keine Probleme dar. Gemessen werden die Proben im *nogas*-Modus und alle 5 beobachteten Masse zu Ladungsverhältnisse (im Folgenden als Massen bezeichnet) werden 100 ms lang gescant. Somit werden in jeder Sekunde für jede Masse 2 Messwerte aufgenommen.

5.5.1 In:Ga:EDTA-Modelle

Als erstes Modell wird das System In:Ga:EDTA verwendet. Da Indium die stabilste Verbindung mit EDTA bildet, werden oftmals bei niedrigen EDTA-Konzentrationen keine Komplexe mit dem zweiten Metall gefunden. Durch die besseren Nachweisgrenzen des ICP-MS sollte in jeder Modelllösung ein $[\text{GaEDTA}]^-$ -Komplex zu detektieren sein. In Abbildung 5.94 sind die Chromatogramme der In:Ga:EDTA-Modelle für die Säulen MW03 und VB-TMA gezeigt. Aufgrund des großen Messbereiches des ICP-MS werden die Intensitäten mit einer logarithmischen Skala dargestellt.

In allen Modellen werden die Komplexsignale $[\text{InEDTA}]^-$ und $[\text{GaEDTA}]^-$ detektiert. Allerdings ist das Rauschen teilweise relativ hoch, dies könnte durch die Verwendung von Kollisionsgas erniedrigt werden. Die auftretenden Doppelsignale sind auf die verwendeten Säulen zurückzuführen, die mit der Zeit deutlich schlechtere Trennungen produzieren. Im Vergleich zu den Messungen mit dem ICP-AES ist zu erkennen, dass deutlich länger Metallspezies (wenn auch sehr geringe Konzentrationen) von der Säule eluiert werden als mit den ICP-AES sichtbar (siehe Abbildung 5.95).

Die Auswertung der Daten wird analog zu den Messungen mit dem ICP-AES durchgeführt. Für die Messungen mit der Anionenaustauschersäule werden für die Stabilitätskonstanten folgende Werte erhalten: $\log K_{[\text{GaEDTA}]^-} = 25,22$ (0,06) und $\log K_{[\text{InEDTA}]^-} = 24,31$ (0,09).

Für die Messungen mit der Kationenaustauschersäule ergeben sich $\log K_{[\text{GaEDTA}]^-} = 25,30$ (0,07) und $\log K_{[\text{InEDTA}]^-} = 26,07$ (0,04). Während die Messungen für den Galliumkomplex sehr ähnliche Werte ergeben, liegen zwischen den beiden Werten für den Indiumkomplex zwei Größenordnungen.

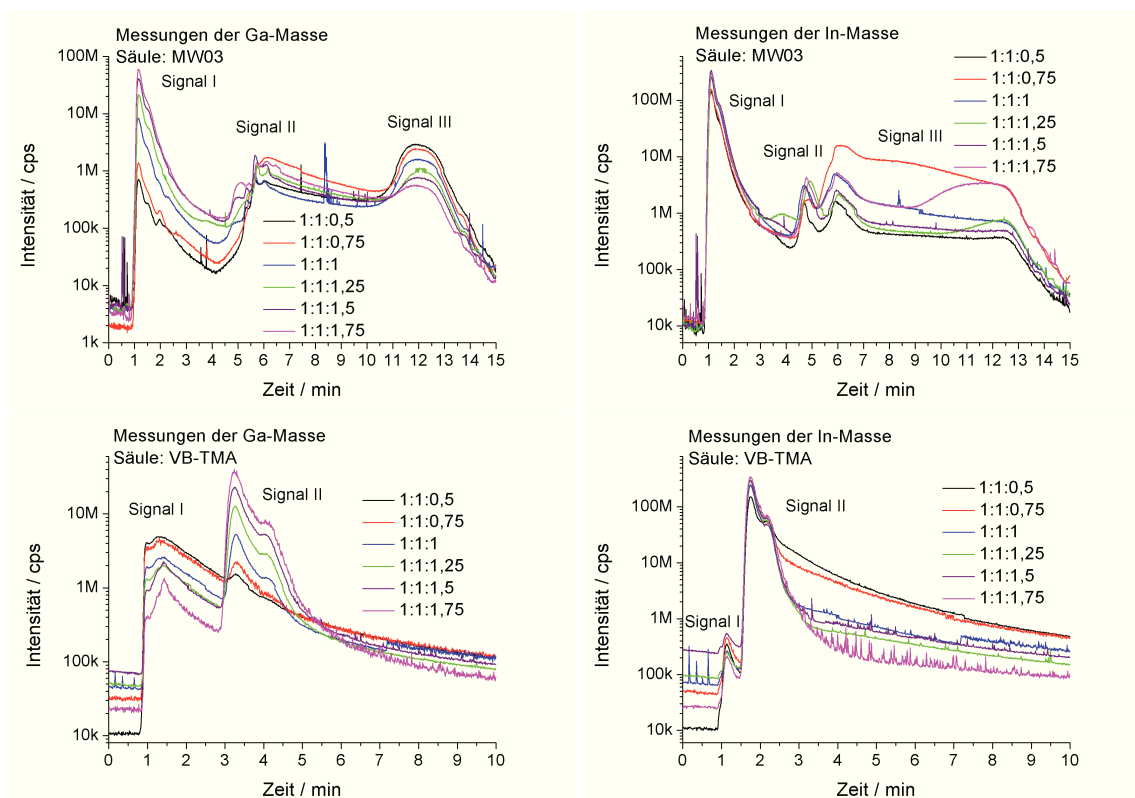


Abbildung 5.94: Oben: Chromatogramme der kationischen Trennung, unten: Chromatogramme der anionischen Trennung. Untersucht werden die In:Ga:EDTA-Modelle pH 3. Links: Messung der Ga-Masse, rechts: Messung der In-Masse.

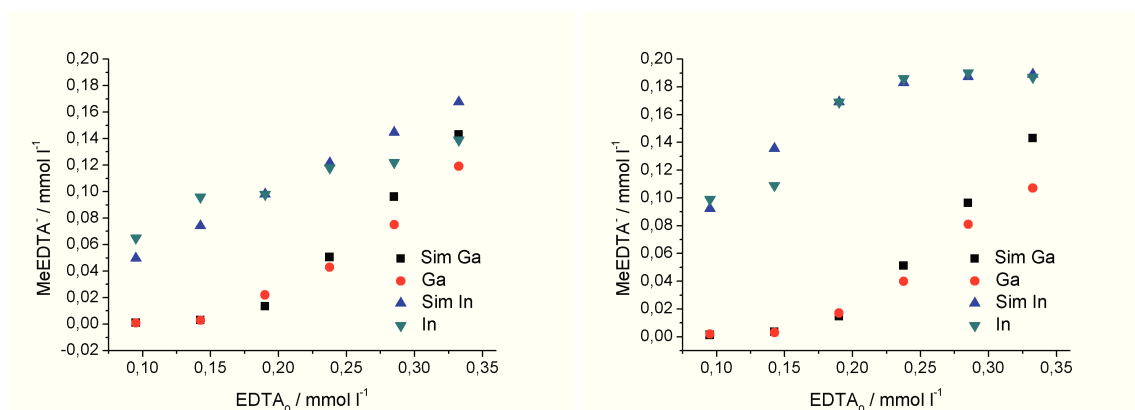


Abbildung 5.95: Komplexkonzentrationen der Ga:In:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration. Links: Messungen mit Anionenaustauschersäule, rechts: Messungen mit Kationenaustauschersäule.

5.5.2 Cr:Sc:EDTA-Modelle

Die gleichen Untersuchungen werden für die Cr:Sc:EDTA-Modelle durchgeführt. Die Chromatogramme sind in Abbildung 5.96 zusammengefasst. Für Chrom wird das häufigere ⁵²Cr-Isotop dargestellt. Der Verlauf des ⁵³Cr-Isotopen Chromatogramms ist gleich nur mit niedrigeren Intensitäten.

5.5. CHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG AUSGEWÄHLTER MODELLE MITTELS IC-ICP-MS-KOPPLUNG

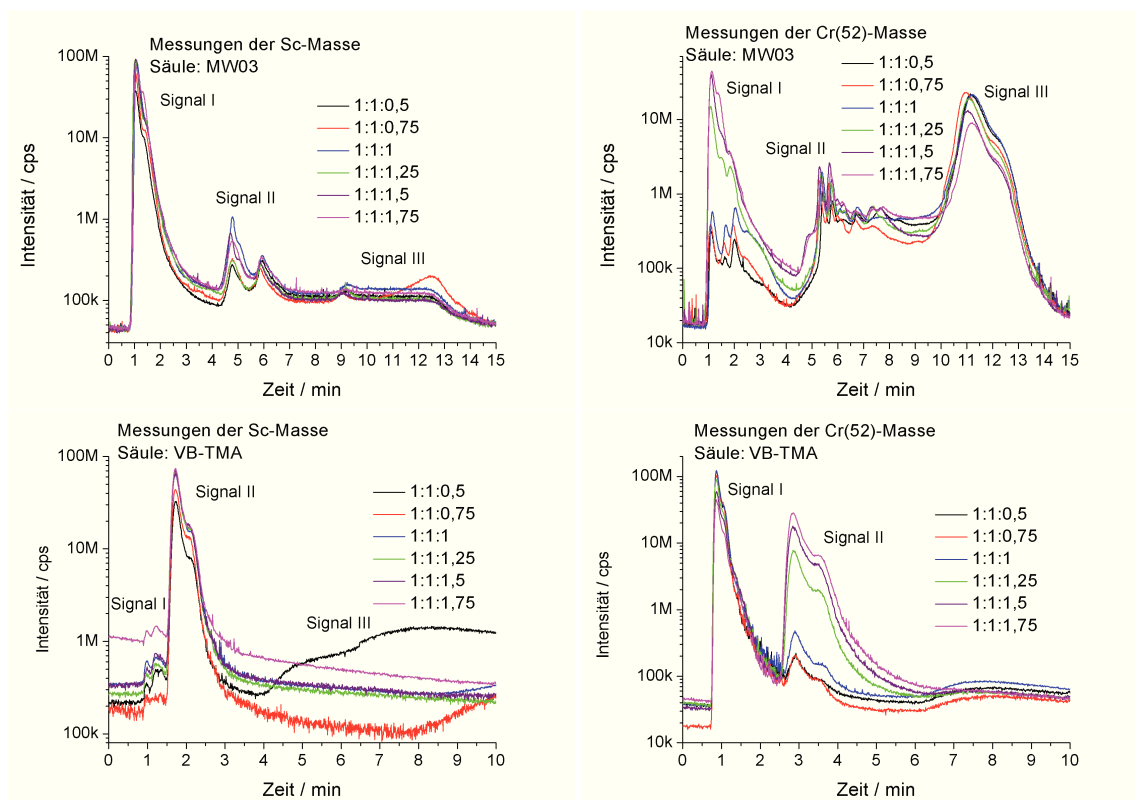


Abbildung 5.96: Oben: Chromatogramme der kationischen Trennung, unten: Chromatogramme der anionischen Trennung. Untersucht werden die Cr:Sc:EDTA-Modelle. Links: Messung der Sc-Masse, rechts: Messung der Cr-Masse.

Bei diesen Modellen können die Komplexsignale (MW03: Signal I; VB-TMA: Signal II) bei allen Messungen detektiert werden. Die Auswertung der Daten erfolgt analog zu den obigen Daten, siehe Abbildung 5.97.

Die Auswertung der Daten ergibt für die Messungen mit der Anionenaustauschersäule $\log K_{[CrEDTA]^-} = 21,11 (0,12)$ und $\log K_{[ScEDTA]^-} = 23,87 (0,08)$ und für die Messungen mit der Kationenaustauschersäule $\log K_{[CrEDTA]^-} = 22,37 (0,07)$ und $\log K_{[ScEDTA]^-} = 24,69 (0,05)$. Die Stabilitätskonstanten zeigen große Abweichungen zu den Literaturdaten und sind auch untereinander nicht konsistent.

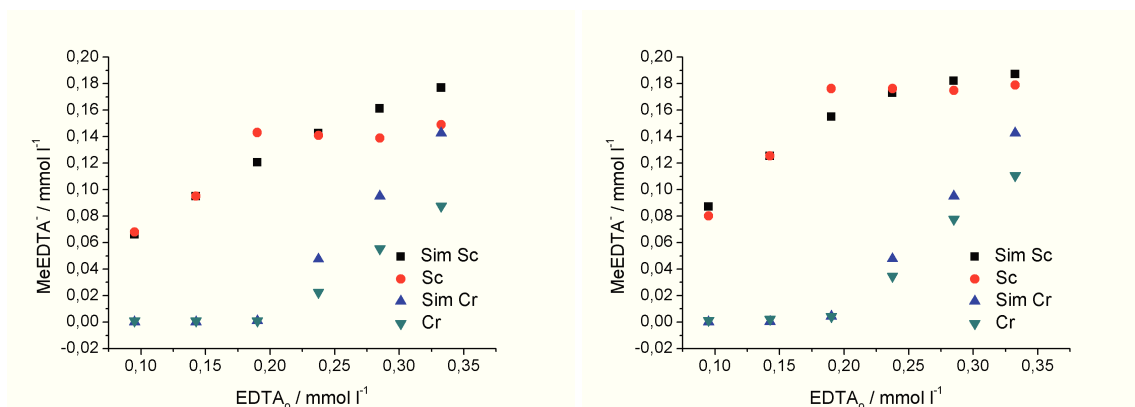


Abbildung 5.97: Komplexbildungen der Cr:Sc:EDTA-Modelle pH 3 und der simulierten Daten in Abhängigkeit der eingesetzten Ligandkonzentration. Links: Messungen mit Anionenaustauschersäule, rechts: Messungen mit Kationenaustauschersäule.

Alle mittels ICP-MS gemessenen Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 5.10 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Messungen ergeben eine hohe Streuung der Ergebnisse und Abweichungen von den Literaturwerten. Die Messungen mit den zwei verschiedenen Säulen ergeben größtenteils um ein bis zwei Größenordnungen unterschiedliche Stabilitätskonstanten. Wahrscheinlich sind die Konzentrationen der Modelllösungen zu konzentriert oder die Spülzeiten müssten deutlich verlängert werden.

Tabelle 5.10: Vergleich der bekannten und gemessenen Stabilitätskonstanten der Messungen mit dem ICP-MS und ICP-AES. Die Stabilitätskonstante des Komplexes bezieht sich jeweils auf das zuerst genannte Metall.

Modell	Säule	Literaturwert	$\log K_{[MeEDTA]^-}$ (MS)	$\log K_{[MeEDTA]^-}$ (AES)
In:Ga:EDTA	MW03	27,46	26,07 (0,04)	27,10 (0,04)
In:Ga:EDTA	VB-TMA	27,46	24,31 (0,09)	27,01 (0,07)
Ga:In:EDTA	MW03	24,26	25,30 (0,07)	25,66 (0,01)
Ga:In:EDTA	VB-TMA	24,26	25,22 (0,06)	26,19 (0,08)
Sc:Cr:EDTA	MW03	25,66	24,69 (0,05)	26,04 (0,01)
Sc:Cr:EDTA	VB-TMA	25,66	23,87 (0,08)	25,39 (0,03)
Cr:Sc:EDTA	MW03	23,4	22,37 (0,07)	22,56 (0,07)
Cr:Sc:EDTA	VB-TMA	23,4	21,11 (0,12)	21,40 (0,08)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Kopplung aus IC und ICP-MS sich sehr gut zur Bestimmung der Speziesverteilungen eignet. Da die Nachweisgrenzen wesentlich niedriger liegen als beim ICP-AES, könnten die Konzentrationen der Modelllösung deutlich reduziert werden, wodurch die Signale besser getrennt werden können und die Ablagerungen auf der Säule schwächer ausfallen sollten.

5.6 Aspekte der Lichtstabilität von Eisenkomplexen

In der Literatur wird auf die hohe Stabilität und damit schlechte biologische Abbaubarkeit von $[FeEDTA]^-$ -Komplexen hingewiesen. Nur wenige Veröffentlichungen befassen sich mit der Photolyse von $[FeEDTA]^-$. Trotz der guten Stabilität ist $[FeEDTA]^-$ innerhalb einiger Stun-

den photolytisch abbaubar, so dass nur noch biologisch abbaubare Stoffe übrig bleiben. Für die Bestrahlung wird Sonnen- bzw. UV-Licht benötigt. [18,47,48,50–52,54]

Besonders stark ist dieser Effekt bei den FeOx-x-Komplexen. Diese werden als Standardkomplexe für die Aktinometrie verwendet. Die Aktinometrie misst die Sonnenintensität anhand des Zerfalls der Referenzchemikalie $[\text{FeOx}_3]^{3-}$. Eisen ist auf Grund seines leichten Oxidationsstufenwechsels von Fe^{2+} zu Fe^{3+} prädestiniert für einen photolytischen Abbau seiner Komplexe. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Oxidationsstufen beträgt 4,22 eV (dies entspricht einer Wellenlänge von 294 nm bzw. einer Wellenzahl 34000 cm^{-1}) (siehe Abbildung 5.98) und kann somit von UV-Lampen oder vom UV-Anteil des Sonnenlichts zur Verfügung gestellt werden. [35]

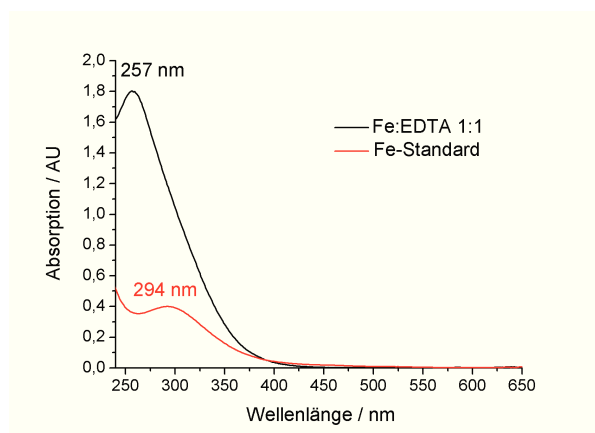


Abbildung 5.98: UV/vis-Absorption von $[\text{FeEDTA}]^-$ -Modelllösung und von einer Eisenstandardlösung.

Die aufgenommenen UV/Vis-Spektren zeigen die Absorption der Eisenionen bei 294 nm (rote Linie). In der Modelllösung ist die Absorptionsbande weiter in den UV-Bereich verschoben, das Maximum liegt bei 257 nm (schwarze Linie). Der Anstieg der Absorption unterhalb von 250 nm kommt vom Nitrat und wird mittels einer Blindprobe von den Messspektren subtrahiert.

Um die Auswirkungen auf die Modelllösungen zu untersuchen, werden zwei Versuche durchgeführt. Zum Einen werden Modelllösungen im Dunkeln angesetzt und ein Teil der Proben wird normal im Labor, der andere Teil wird in dunklen Gefäßen in einem Karton gelagert. Die Lösungen werden über einen längeren Zeitraum gemessen und verglichen. Zum Anderen werden Modelllösungen mit dem *Atlas XIS SunTester* künstlicher Sonnenstrahlung ausgesetzt und der Abbau kann mit einer definierten Bestrahlungsintensität korreliert werden.

5.6.1 Vergleich belichteter und unbelichteter Modelllösungen

Im ersten Test wird das Modellsystem Fe:Sc:EDTA betrachtet, dazu werden die Messungen mit der Kationen- und Anionenaustauscherchromatographie durchgeführt. Die Lösungen werden über 16 Tage hinweg gemessen und mit den Dunkelproben in Relation gesetzt. In

Abbildung 5.99 sind die Signalanteile für die Modelllösung Fe:Sc:EDTA mit dem pH-Wert von 3 und dem molaren Verhältnis von 1:1:1 dargestellt.

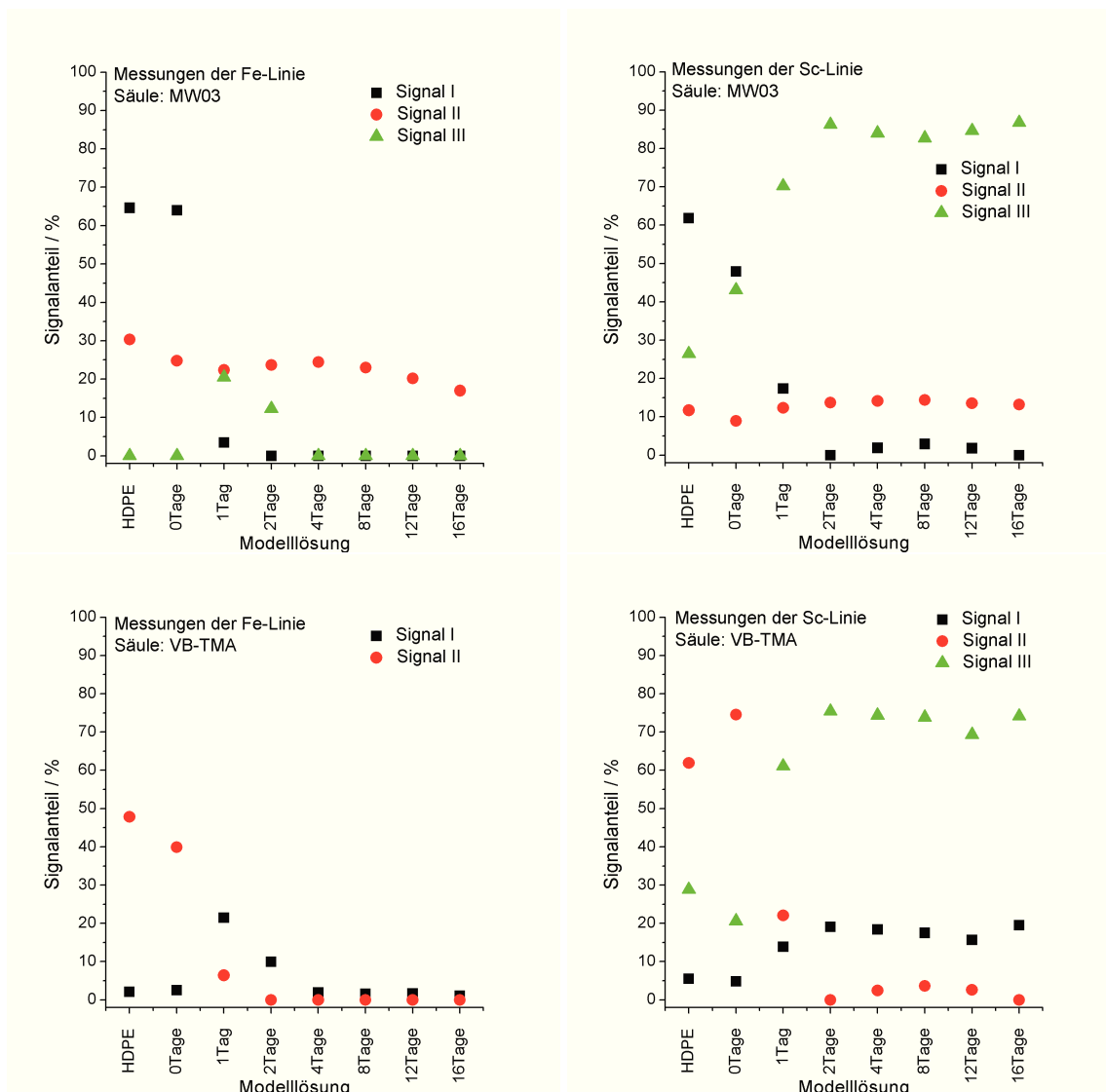


Abbildung 5.99: Oben: Signalanteile der kationischen Trennung, unten: Signalanteile der anionischen Trennung. Untersucht werden die Sc:Fe:EDTA-Modelle mit dem pH-Wert von 3 und einem molaren Verhältnis von 1:1:1. Links: auf der Eisenlinie gemessen, rechts: auf der Scandiumlinie gemessen.

Sowohl bei den Signalanteilen der Messung der Eisen- als auch der Scandiumlinie werden starke Umwandlungen detektiert. Bei den nicht belichteten Proben (HDPE, 0Tag) überwiegt jeweils der $[\text{MeEDTA}]^-$ -Anteil (bei MW03: Signal I, bei VB-TMA: Signal II). Nach einem Tag Belichtung wird der Abbau der Komplexspezies deutlich. Das Gesamtintegral wird bei den Messungen der Eisenlinie mit längerer Belichtungsdauer immer geringer, was auf einen totalen Abbau der Eisenkomplexe schließen lässt. Die Scandiumkomplexe dagegen wandeln sich um. Diese Umwandlung führt zu extrem breiten Signalen.

Des Weiteren werden Fe:Sc:EDTA-Modelle in unterschiedlichen Gefäßen angesetzt und gemessen. Zum Einen werden die normalen PE-Flaschen (LDPE = *low density polyethylene*)

verwendet, die Modelle werden nach dem Ansetzen im Trockenschrank bei 65 °C gelagert und danach ohne weitere Vorkehrungen im Labor gelagert. Zum Anderen werden lichtundurchlässige HDPE-Flaschen (HDPE = *high density polyethylene*) benutzt. Eine Charge von den HDPE-Gefäßen wird wie die PE-Flaschen nach dem Ansetzen im Trockenschrank gelagert und danach in einem dunklen Karton. Die andere Charge kommt nicht in den Trockenschrank, sondern wird sofort im Karton dunkel gelagert. In Abbildung 5.100 sind die Konzentrationen der Komplexespezies dargestellt.

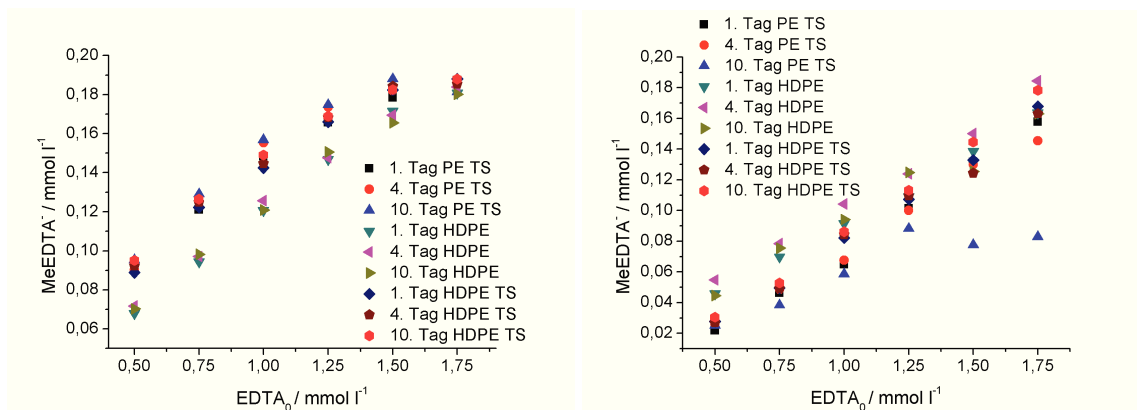


Abbildung 5.100: Links: Konzentration der $[\text{ScEDTA}]^-$ -Komplexe an verschiedenen Messtagen, rechts: Konzentration der $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexe an verschiedenen Messtagen. PE TS: Polyethylen mit Aufbewahrung im Trockenschrank, HDPE: hoch dichtes Polyethylen, HDPE TS: hoch dichtes Polyethylen mit Aufbewahrung im Trockenschrank.

Obwohl die drei Versuchsreihen die gleichen Modelllösungen enthalten, verhalten sie sich unterschiedlich je nach Lagerung. Interessanterweise sind die Komplexkonzentrationen des $[\text{ScEDTA}]^-$ -Komplexes ohne die Lagerung im Trockenschrank niedriger als die Vergleichsmessungen. Bei den Eisenlösungen tritt dieser Effekt genau anders herum auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die Komplexbildung des Eisenkomplexes kinetisch schneller abläuft.

Die Eisenlösungen in den durchsichtigen PE-Flaschen verändern sich unter der Belichtung. Bei den Scandiumlösungen wird kein signifikanter Abfall festgestellt. In Tabelle 5.11 sind die aus den Messdaten bestimmten Stabilitätskonstanten zusammengefasst und in Abbildung 5.101 dargestellt.

Tabelle 5.11: Zusammenstellung der aus den Messdaten bestimmten Stabilitätskonstanten.

Messtag	$\log K_{\text{FeEDTA}}$			$\log K_{\text{ScEDTA}}$		
	PE TS	HDPE	HDPE TS	PE TS	HDPE	HDPE TS
1. Tag	25,16 (0,03)	25,82 (0,11)	25,42 (0,03)	26,20 (0,01)	25,62 (0,02)	26,28 (0,02)
2. Tag	25,35 (0,04)	25,68 (0,02)	25,14 (0,02)	26,26 (0,02)	25,72 (0,01)	26,34 (0,07)
4. Tag	25,21 (0,03)	25,83 (0,02)	25,12 (0,04)	26,40 (0,004)	25,69 (0,01)	26,23 (0,02)
8. Tag	24,85 (0,11)	25,50 (0,04)	25,37 (0,03)	26,18 (0,02)	25,66 (0,01)	26,14 (0,02)
10. Tag	24,98 (0,11)	25,65 (0,03)	25,50 (0,05)	26,47 (0,02)	25,69 (0,01)	26,42 (0,02)

Bei den Scandiummessungen zeigen die Lösungen, die nicht im Trockenschrank gestanden haben, die beste Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $\log K_{[\text{ScEDTA}]^-} = 25,66$. Dies

deutet darauf hin, dass bei der Literaturbestimmung das Gleichgewicht noch nicht optimal eingestellt war und von daher der wahre Wert wahrscheinlich etwas höher liegt. Ein Unterschied zwischen den belichteten und unbelichteten Proben ist nicht feststellbar.

Bei den Eisenlösungen zeigen die Lösungen, die im Trockenschrank gelagert wurden, die besseren Übereinstimmungen mit dem Literaturwert von $\log K_{[FeEDTA]^-} = 25,1$. Die Gleichgewichtseinstellungen sind während der Aufbewahrungszeit im Trockenschrank abgeschlossen. Die Stabilitätskonstanten der Messlösungen in dem HDPE-Gefäßen ohne Lagerung im Trockenschrank, zeigen höhere Werte, da der Scandiumkomplex noch nicht seine Gleichgewichtseinstellung erreicht hat und die Eisenionen ihren kinetischen Vorteil nutzen.

Der $[FeEDTA]^-$ -Komplex ist nicht lichtstabil, vor allem die Messungen der Lösungen in den durchsichtigen Behältern (PE TS) an den beiden letzten Messtagen (8. und 10. Messtag) zeigen einen deutlichen Abfall der Komplexspezies und damit eine Veränderung der Stabilitätskonstanten (siehe Abbildung 5.101). Die Abweichungen zwischen den Messdaten und den simulierten Daten werden bei Lagerung unter Ausschluss von Licht deutlich niedriger, weshalb bei neuen Versuchsreihen eine solche Lagerung zu empfehlen ist.

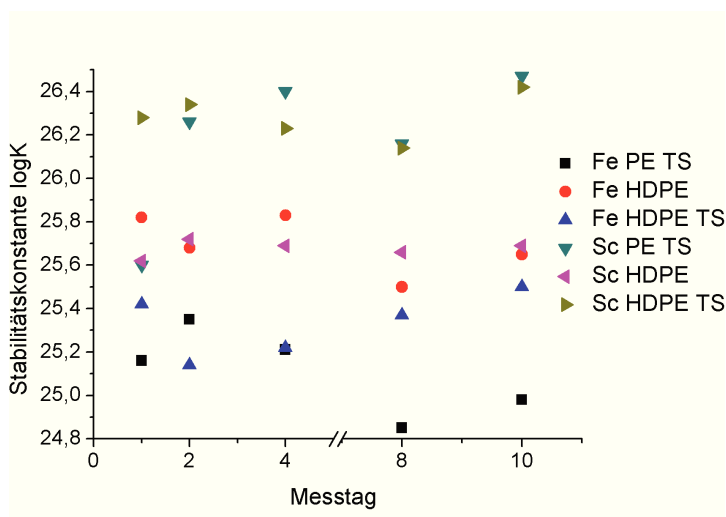


Abbildung 5.101: Vergleich der bestimmten Stabilitätskonstanten der drei Gefäß- bzw. Aufbewahrungsarten.

5.6.2 Veränderungen der Modelle nach definierter Bestrahlung

Der zweite Teil des Experiments wird mit Hilfe eines Bestrahlungsgeräts (*SunTesters*) durchgeführt. Dazu werden Modelllösungen angesetzt, die ein Metall (Fe, In, Sc, Cr und Ga) und EDTA im Verhältnis 1:1 enthalten und einen pH-Wert von 3 haben. Diese Lösungen werden unterschiedlich lang bestrahlt und die Speziesverteilung wird bestimmt. Der *SunTester* wird auf die Bestrahlungsstärke von 10 kJ m^{-2} eingestellt, was der durchschnittlichen Sonnenintensität in Mitteleuropa für einen Sonnentag von 12 Stunden entspricht. Diese Intensität kann mit dem *SunTester* innerhalb von etwa 6 Stunden simuliert werden. Um die Bedingungen in einem Labor besser zu simulieren, wird ein Fensterglasfilter zwischen die Lampe und die Proben platziert.

Photolytischer Abbau im Fe:EDTA-Modell

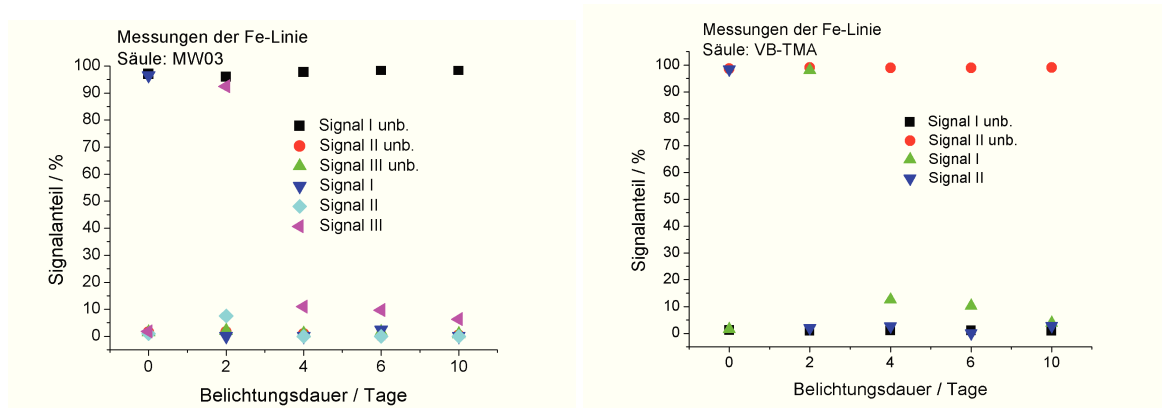


Abbildung 5.102: Speziesverteilung des Fe:EDTA-Modells (1:1 pH 3), links: Trennung mittels Kationenaustauschersäule, rechts: Trennung mittels Anionenaustauschersäule.

In Abbildung 5.102 sind die Speziesverteilung des Fe:EDTA-Modells (1:1 pH 3) für die Trennungen mit Kationen- und Anionenaustauschersäule dargestellt. Während der 10 Bestrahlungstage werden der $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplex und seine Abbauprodukte zum größten Teil komplett abgebaut und können nicht mehr nachgewiesen werden. In beiden chromatographischen Trennungen ist der Umbau des Komplexes gut zu erkennen. Bei den anionischen Messungen liegt zuerst fast ausschließlich der Komplex vor (Signal II, 98,5%), nach zwei Belichtungstagen nur noch ein ungeladener bzw. kationischer Komplex (Signal I, 98%). Bei den kationischen Messungen werden Zunahmen des zweiten und dritten Signales (7,5% und 92,5%) festgestellt, was darauf hindeutet, dass zwei kationische Komplexe gebildet werden. Dies könnten z. B. $[\text{FeEDDA}]^+$ und $[\text{FeEDMA}]^{2+}$ sein. Somit wird innerhalb von zwei Tagen der anionische $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplex und der neutrale FeED3A-Komplex komplett abgebaut. Dieser Abbau-mechanismus stimmt mit den von *Lambert* [50] und *Lockhart* [51] beschriebenen Abbau überein. Dabei werden nacheinander die Acetatreste abgebaut, wodurch zuerst ein ungeladener und dann ein kationischer Komplex entsteht. Nach 10 Bestrahlungstagen werden insgesamt nur 6,3% bzw. 6,5% an Fe-Spezies in den Modelllösungen gefunden. Die unbelichtete Probe zeigt über die Zeit keine Veränderung.

Photolytischer Abbau im Cr:EDTA-Modell

In Abbildung 5.103 sind die Signalverteilungen nach der Bestrahlung der Cr:EDTA-Modelle dargestellt. Der Komplexbau ist bei dem Cr-Modell weniger stark ausgeprägt als beim Fe-Modell.

Zu Beginn der Messungen hat das $[\text{CrEDTA}]^-$ -Komplexsignal (Signal I bei der kationischen Trennung) einen Signalanteil von 73%. Dieser baut sich unter Bestrahlung bis auf 57% ab, wobei die Blindprobe auf 63% abfällt. Bei der anionischen Messung fällt das Komplexsignal (Signal II) von 70% auf 55,7%. Der Mittelwert aus beiden Trennungen ergibt einen Abbau von circa 15%. Der Anteil des freien Chroms (Signal III in kationischer Trennung) steigt leicht

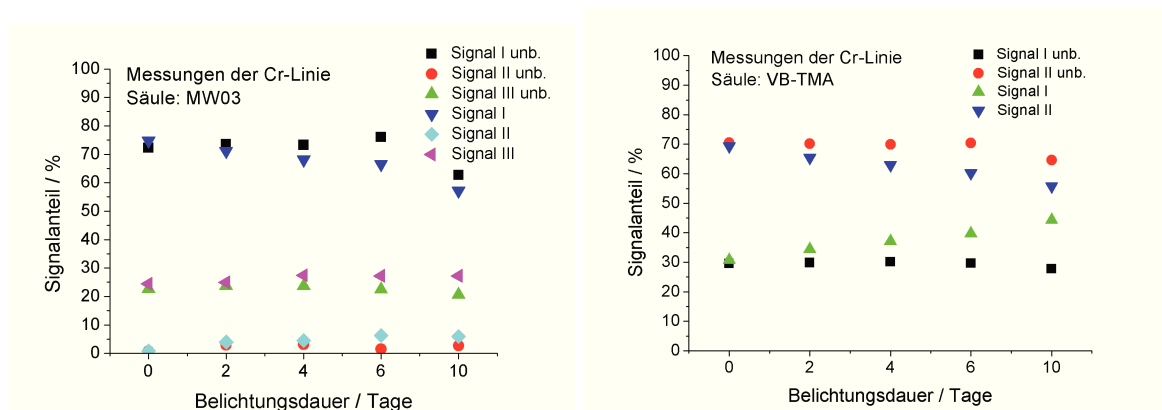


Abbildung 5.103: Speziesverteilung des Cr:EDTA-Modells (1:1 pH 3), links: Trennung mittels Kationenaustauschersäule, rechts: Trennung mittels Anionenaustauschersäule.

von 24,4% auf 27,2% an. Einen etwas größeren Anstieg zeigt Signal II, welches von 0,8% auf 5,9% steigt.

Bei den anionischen Trennungen steigt das erste Signal von 30,7% auf 44,3% an und gleicht damit fast vollständig den Verlust an Komplexsignal (14,3%) aus. Das erste Signal, welches im Durchflussvolumen eluiert, gibt den Anteil an ungeladener Spezies, sowie freien Chromationen wieder.

Photolytischer Abbau im Ga:EDTA-Modell

In Abbildung 5.104 sind die Signalverteilungen nach der Bestrahlung der Ga:EDTA-Modelle dargestellt. Der Komplexbau ist bei dem Ga-Modell wesentlich weniger stark ausgeprägt als beim Fe- oder Cr-Modell.

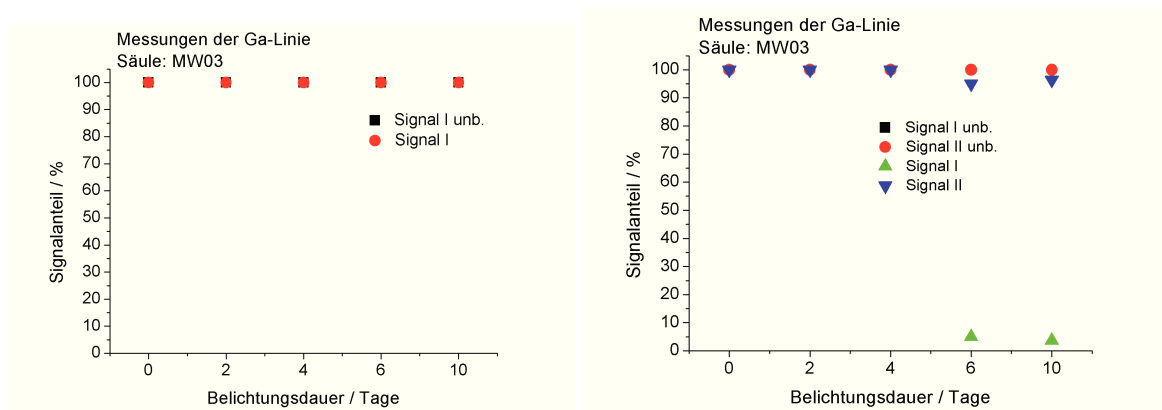


Abbildung 5.104: Speziesverteilung des Ga:EDTA-Modells (1:1 pH 3), links: Trennung mittels Kationenaustauschersäule, rechts: Trennung mittels Anionenaustauschersäule.

Bei der kationischen Trennung der Spezies wird kein Abbau festgestellt, bei der anionischen Trennung ist ein schwacher Signalabbau des Komplexsignals (Signal II) von 100% auf 96,4% detektierbar. Um den entsprechenden Wert steigt Signal I an. Diese beiden Beobachtungen lassen sich dadurch erklären, dass durch den photolytischen Abbau des $[\text{GaEDTA}]^-$ -Komplexes

der GaED3A_{aq} -Komplex entsteht, der neutral ist. Dieser ist bei der kationischen Trennung nicht vom Komplexsignal unterscheidbar, da beide im Durchflussvolumen eluieren. Im Gegensatz dazu kann der neutrale Komplex von dem anionischen $[\text{GaEDTA}]^-$ -Komplex mit Hilfe der Anionenaustauschersäule separiert werden.

Photolytischer Abbau im In:EDTA-Modell

In Abbildung 5.105 sind die Signalverteilungen nach der Bestrahlung der In:EDTA-Modelle dargestellt. Ein teilweiser Komplexbau ist bei dem In-Modell feststellbar.

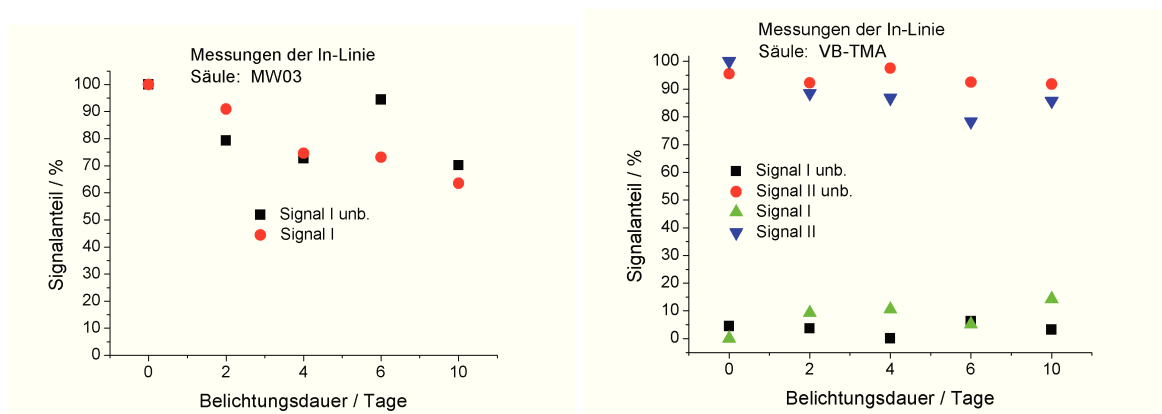


Abbildung 5.105: Speziesverteilung des In:EDTA-Modells (1:1 pH 3), links: Trennung mittels Kationenaustauschersäule, rechts: Trennung mittels Anionenaustauschersäule.

Interessanterweise nimmt nicht nur das Komplexsignal der bestrahlten Probe (Signal I, kationische Trennung) ab, sondern auch das der Referenzprobe. Starke Schwankungen und schlechte Signal zu Rausch Verhältnisse in den Chromatogrammen erschweren die Auswertung der Signale. Beide Modelle fallen von 100% Signalanteil auf 70,2% und 63,5% ab. Der Unterschied zwischen den unbelichteten und belichteten Modell kann nicht eindeutig der photolytischen Zersetzung des $[\text{InEDTA}]^-$ -Komplexes zugeordnet werden. Die Zersetzung könnte ein kinetischer Effekt sein, der bei der belichteten Probe verstärkt wird, da bei der Bestrahlung eine Temperatur von etwa 40 °C erreicht wird.

Bei den Messungen mit der anionischen Trennsäule ist der Speziesabbau wesentlich geringer. Der Abbau des unbelichteten Modells beträgt 3,8%, der der belichteten Probe 14,3%. In dem Maße, in dem das Komplexsignal (Signal II) abnimmt, erhöht sich Signal I, was für einen ungeladenen InED3A-Komplex spricht.

Photolytischer Abbau im Sc:EDTA-Modell

In Abbildung 5.106 sind die Signalverteilungen nach der Bestrahlung der Sc:EDTA-Modelle dargestellt. Ein Komplexbau ist bei dem Sc-Modell nicht feststellbar.

Bei den anionischen Messungen gibt es keine Verschiebung der Speziesverteilung. Bei den kationischen Trennungen treten kleinere Schwankungen des Komplexsignals auf, die aber kei-

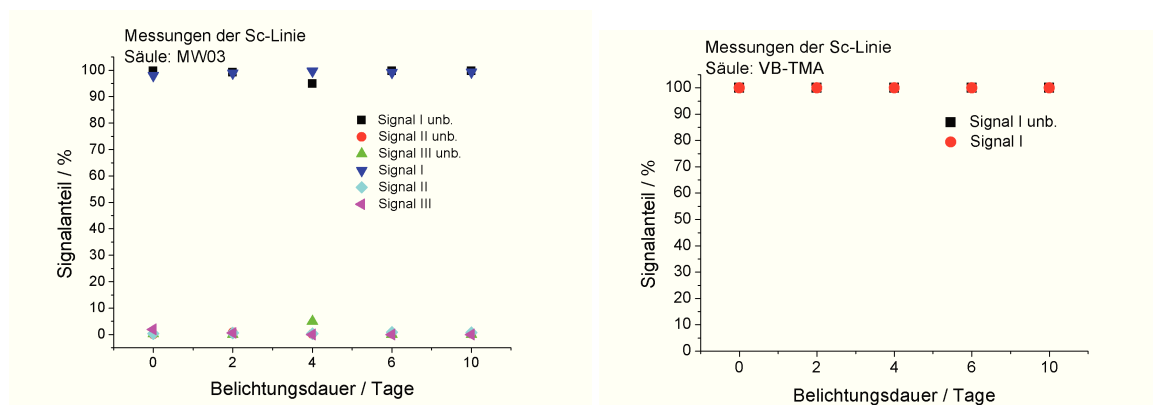


Abbildung 5.106: Speziesverteilung des Sc:EDTA-Modells (1:1 pH 3), links: Trennung mittels Kationenaustauschersäule, rechts: Trennung mittels Anionenaustauschersäule.

nen Trend eines Speziesumbaus wiedergeben. Somit kann das Sc:EDTA-System als photostabil angesehen werden.

Die Messungen der bestrahlten Modelle haben gezeigt, dass Eisen sehr stark auf die Bestrahlung mit Sonnenlicht reagiert und dass sich die $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplexe in kurzer Zeit vollständig abbauen. Dieser Umbau erklärt die Gelbfärbung der Modelllösungen, die nach längerer Lagerung in den Eisenmodellen auftritt. Ein leichter Abbau wird bei den Chrommodellen sichtbar. Noch schwächer ist der Effekt bei den Galliummodellen. Bei den Scandiummodellen findet keine Umsetzung durch Bestrahlung statt. Die bei den Indiummodellen einsetzende Umsetzung kann nicht zweifelsfrei der Bestrahlung mit Sonnenlicht zugeordnet werden. Somit ist es ratsam alle Modelllösungen in Dunkelheit zu lagern, kurze Bestrahlungsdauern, wie beim Injizieren der Probe, sollten keinen Einfluss auf die Speziesverteilung nehmen.

5.7 Adsorptionseffekte in den Modelllösungen

Für das Auswerten der Signalanteile der Spezies muss die Gesamtkonzentration an Metallspezies bekannt sein. Dies führt zu Problemen, da bei den meisten Messungen das gemessene Gesamtintegral mit steigendem EDTA-Gehalt steigt, obwohl die Konzentration an Metall in den Modellen gleich ist. Dieses Phänomen tritt bei allen Modellsystemen auf, die Ausprägung ist unterschiedlich stark.

In beiden Modellsystemen (Messung der Ga- und Sc-Linie) ist ein Anstieg des Gesamtintegrals erkennbar (siehe Abbildung 5.107). Die Auswirkungen des zur Verfügung stehenden EDTA-Anteils wird stark durch das zweite Metall beeinflusst. So wird Indium, mit der höchsten Stabilitätskonstante der beobachteten Metalle, von den größten Anteil des EDTAs komplexiert, wodurch der freie EDTA-Anteil sinkt. Bei dieser Kombination werden die niedrigsten Gesamtintegrale für Scandium und Gallium detektiert. Der gegenteilige Effekt tritt bei den Modellen mit Chromionen auf. Diese haben mit EDTA die geringste Stabilitätskonstante und werden von EDTA nur zu einem geringen Teil komplexiert.

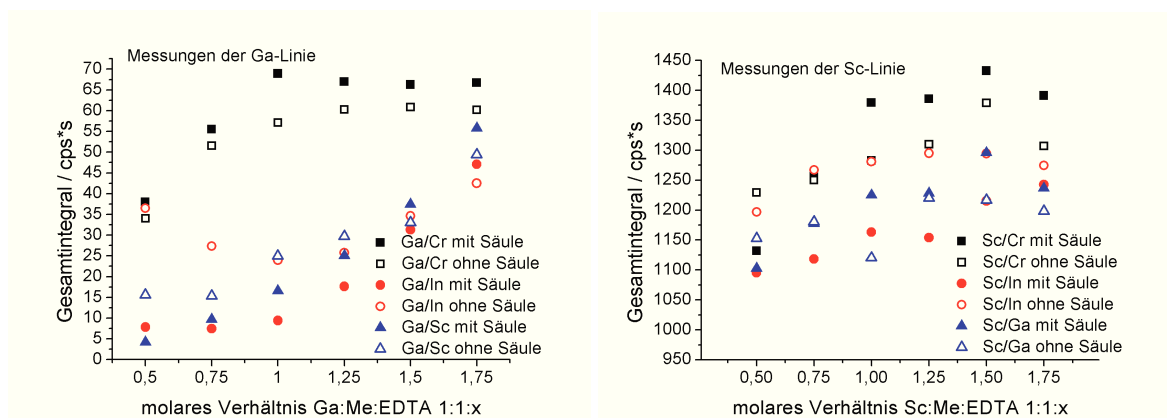


Abbildung 5.107: Vergleich der Gesamtintegrale in Abhängigkeit vom molaren EDTA-Anteil. Links: Ga-Modelle, rechts: Sc-Modelle, gemessen mit der Anionenaustauschersäule VB-TMA.

Die Messungen mit und ohne Säule zeigen, dass der Steigerungseffekt nicht von der Säule abhängt, da der Verlauf auch ohne Säule messbar ist. Dies führt zu der Vermutung, dass die freien Metallionen an den Gefäßwänden der PE-Flaschen adsorbiert werden und damit nicht mehr detektiert werden können. Der starke Komplexbildner EDTA wirkt dieser Adsorption entgegen, da die Komplexe wasserlöslich und nicht adsorbierbar sind. Ähnliche Beobachtungen sind von *Hoffmann et. al* und *Holmes et. al* gemacht worden, siehe Abschnitt 2.5. ^[58,60] Die Adsorption wird nicht abreagierten Monomeren des PEs und den im PE enthaltenen Additiven zugesprochen, da PE inert ist.

6 Zusammenfassung

Für die Bestimmung von geladenen Elementspezies in wässrigen Lösungen hat sich die Kopplung von Ionenaustauschchromatographie und ICP-AES als ein probates Mittel herausgestellt. In dieser Arbeit werden eine Reihe von Modellsystemen aus Metallionen und organischen Liganden mit dieser analytischen Methode unter Verwendung von Anionen- und Kationenaustauschersäulen mit einem ICP-AES als elementselektiver Detektor untersucht.

Für die Kationenaustauschchromatographie werden unterschiedlich sulfonierte Säulenmaterialien auf der Basis des Polystyrol-Divinylbenzols (PS/DVB) auf ihre Anwendbarkeit in der Elementspeziesanalytik untersucht. Dabei zeigen die nach der EVO(III)-Methode synthetisierten Säulenmaterialien gute Trenneigenschaften. Außerdem kann die Austauscherkapazität des Säulenmaterials über die Wahl der Reaktionsbedingungen gut gesteuert werden.

Eine Anwendung findet die Kationenaustauschchromatographie bei der Untersuchung von Modellsystemen von dreiwertigen Metallionen mit biogenen Aminen (BA) und mit Aminosäuren (AS). Dabei ist die Speziation bei den Modellen mit den biogenen Aminen erschwert, da diese ihre optimalen Komplexbildungseigenschaften bei basischen pH-Werten haben. Im Basischen liegen die Metallionen als zumeist polykernige Hydroxidkomplexe vor, die sehr stark vom Säulenmaterial retardiert werden, so dass es bei den Gesamtintegralen, im Vergleich zu angesäuerten Referenzstandards, zu einem deutlichen Unterbefund an Metall kommt.

Bei den Aminosäuren kann im leicht sauren pH-Bereich gearbeitet werden, da die isoelektrischen Punkte der meisten Aminosäuren (also ihre zwitterionische Form) zwischen einem pH-Wert von 5 und 6 liegen. In den untersuchten Cr:AS-Modellen (Alanin, Arginin, Glutaminsäure, Glycin, Phenylalanin, Prolin und Serin) eluieren die mono-Komplexe zwischen 3,53 und 4,02 Minuten. Bei der Chromionen(III) zu AS Stöchiometrie von 1 zu 2 zeigen sich freie Chromionen(III), der *mono*- und der *di*-Komplex. Wie häufig ein Komplex gebildet wird, hängt unter anderem von der Seitengruppe der AS ab, da diese zur Komplexbildung verwendet werden kann. So ist der Komplexbildungsgrad von Chromionen(III) durch Glutaminsäure wesentlich höher als der durch Glycin. Bei einem pH-Wert von 9 zeigt hauptsächlich die basische AS Arginin eine Komplexbildung der Chromionen(III).

Mit Hilfe von Speziationsprogrammen, wie MINTEQA2, können anhand der Stabilitätskonstanten die Speziesverteilungen in den Modelllösungen bestimmt werden. Diese Möglichkeit ist vor allem für sehr komplexe Systeme oder Systeme, die sich durch die Messungen verändern, von Vorteil. Allerdings müssen dafür alle entscheidenden Spezies die Stabilitätskonstanten bekannt sein. Da für einige Cr-AS-Komplexe die Stabilitätskonstanten unbekannt sind, wird eine Methode entwickelt, um aus den chromatographischen Daten die Stabilitätskonstanten zu

bestimmen.

Als Modellsystem für die Methodenentwicklung werden dreiwertige Metallionen (Chrom, Eisen, Indium, Gallium und Scandium) mit EDTA als Ligand untersucht. EDTA bildet als sechszähliger Ligand ausschließlich den *mono*-Komplex $[\text{MeEDTA}]^-$ mit den Metallionen aus. Es werden nur dreiwertige Ionen gewählt, damit die Stabilitätskonstanten vergleichbar bleiben und die Komplexe stabil gegenüber der chromatographischen Trennung sind. Für die Berechnung von Stabilitätskonstanten nach dem Massenwirkungsgesetz müssen alle Konzentrationen der vorhandenen Spezies im Gleichgewicht bekannt sein. Da die $[\text{MeEDTA}]^-$ -Komplexe thermodynamisch sehr stabil sind (die untersuchten Komplexe haben Stabilitätskonstanten von $\log K$ 23,4-27,5) können nicht alle Konzentrationen im Gleichgewicht bestimmt werden. Bei äquimolaren Konzentrationen an Zentralion und Ligand sind keine freien Ionen detektierbar. Um das Problem zu lösen, wird ein zweites Metallion in äquimolarer Menge zum ersten hinzugefügt. Damit die Komplexbildungskinetik keinen Einfluss auf die Ergebnisse hat, werden die Messlösungen vor den Messungen für 1 Woche bei 65 °C gelagert und die Messungen werden bei einer Säulenumgebungstemperatur von 0 °C durchgeführt.

Die beiden Metalle treten in Konkurrenz um die Ligandionen. Aus den gemessenen Komplexkonzentrationen ergibt sich folgende Reihenfolge für die Größe der Stabilitätskonstanten der Komplexe $\text{Cr} < \text{Ga} < \text{Fe} < \text{Sc} < \text{In}$, die mit den Literaturdaten übereinstimmt.

Bei den Untersuchungen muss beachtet werden, dass sich eine Abhängigkeit der Gesamtintegrale aller Metallspezies von der Menge der vorhandenen Ligandionen in der Lösung zeigt. Dies kommt durch Adsorption der freien Metallionen an den Oberflächen der PE-Gefäße, die zur Lagerung der Modelllösungen verwendet werden, zu stande. Deshalb muss das Gesamtintegral durch einen stark angesäuerten Referenzstandard messtäglich bestimmt werden.

Des Weiteren wird der $[\text{FeEDTA}]^-$ -Komplex photolytisch abgebaut. Bei direkter Sonnenbestrahlung werden die Acetatreste nacheinander abgebaut. Dies kann durch den Wechsel der Oxidationsstufen zwischen Fe+III und Fe+II erklärt werden, der durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 294 nm angeregt wird. Deshalb ist es wichtig die Lösungen in lichtundurchlässigen Gefäßen zu lagern. Die anderen $[\text{MeEDTA}]^-$ -Komplexe zeigen einen nur sehr schwachen bis gar keinen photolytischen Abbau.

Durch Umformen des Massenwirkungsgesetzes kann eine Formel aufgestellt werden, mit der die gesuchte Stabilitätskonstante durch Anpassung an die gemessenen Komplexkonzentrationen bestimmt wird. Als Variablen gehen die Konzentration des Komplexes im Gleichgewicht und die Anfangskonzentrationen der freien Ionen (Metalle und Ligand), sowie die zweite Stabilitätskonstante (des Konkurrentkomplexes) in die Gleichung ein. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass durch Bildung eines Verhältnisses von zwei Stabilitätskonstanten äußere Einflüsse, wie pH-Wert und Ionenstärke der Lösung, berücksichtigt sind.

Untersucht werden alle möglichen Kombinationen aus den oben aufgeführten dreiwertigen Metallionen. Die Werte haben teilweise sehr gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten.

Allerdings zeigen sich auch größere Unterschiede, wenn zwischen den Stabilitätskonstanten mehrere Größenordnungen liegen, wie bei Indium und Chrom (4 Größenordnungen). In diesem Beispiel kann der Chromkomplex erst ausgebildet werden, wenn alle Indiumionen komplexiert sind und dann noch freie Ligandionen in der Lösung vorhanden sind.

Zur Überprüfung der Daten werden die Trennungen ebenso mit einer Anionenaustauschersäule durchgeführt. Es handelt sich dabei um PS/DVB-Säulenmaterial, das mit einem Trimethylaminderivat als Austauschergruppe funktionalisiert ist. Die Ladungsüberprüfung der chromatographischen Signale durch Variation der Eluentkonzentration zeigt eine Ladung der Komplexsignale von -1 auf und bestätigt damit den *mono*-Komplex.

Die entwickelte Methode kann auf die Messdaten der anionischen Trennung angewendet werden, da alle benötigten Konzentrationen messbar bzw. bekannt sind. Die erhaltenen Stabilitätskonstanten stimmen gut mit denen der kationischen Trennung überein. Somit kann diese Methode sowohl für anionische als auch kationische Speziesverteilung eingesetzt werden.

Bei der Übertragung auf ein komplexeres System (mit *mono*-, *di*- und *tri*-Komplex wie bei Aluminiumionen(III) und Chromionen(III) mit Oxalat) kann die Übertragung für die erste Komplexbildungsstufe angewendet werden. Für die weiteren Komplexe muss die Formel angepasst werden. Diese Aufgabe stellt sich für zukünftige Arbeiten.

Als elementspezifischer Detektor kann ebenso das ICP-MS eingesetzt werden. Die aus diesen Messdaten simulierten Stabilitätskonstanten zeigen größere (In, Sc und Cr) und kleine Abweichungen (Ga) zu den Literaturwerten als die mittels AES bestimmten Stabilitätskonstanten.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass es weite Anwendungsgebiete für die Kopplung von IC-ICP-AES in der Elementspeziesanalytik gibt. In wässrigen Metall-Ligand-Systemen können die Metallspezies getrennt und quantifiziert werden. Mit diesen Informationen und durch die Verwendung eines zweiten Gleichgewichts in den Modelllösungen können die Stabilitätskonstanten der *mono*-Metall-EDTA-Komplexe bestimmt werden. Durch die Anwendung von zwei unabhängigen Systemen (Anionen- und Kationenaustauschchromatographie) können die bestimmten Stabilitätskonstanten bestätigt werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Darstellung der Messlösungen

Von den unterscheidlichen Metallen werden jeweils 1000 mg l^{-1} Standards hergestellt. Für die Modelllösungen werden entsprechende Mengen entnommen, um bei einer 100-fachen Verdünnung auf $0,19 \text{ mmol l}^{-1}$ zu erhalten. In Tabelle 7.1 sind die eingewogenen Mengen und die benötigten Volumen zusammengestellt. Zur Stabilisierung der Standards werden diese in 0,7%-iger Salpetersäure angesetzt.

Tabelle 7.1: Konzentrationen der Stammlösungen.

Metall	verwendetes Salz	Einwaage auf 50 ml	Konzentration / mmol l^{-1}	Volumen für Modelle / μl
Chrom	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,3848	19	500
Eisen	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,3617	18	528
Indium	ICP-Standard In^{3+}		8,7	1091
Scandium	ICP-Standard Sc^{3+}		22	427
Gallium	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$	0,311	14	662
Aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,694	37	257
EDTA	$\text{NaEDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,3536	19	
Glycin		0,139	37	
D/L-Serin		0,194	37	
L-Glutaminsäure		0,272	37	
L-Arginin*HCl		0,322	37	
L-Prolin		0,213	37	
L-Phenylalanin		0,322	37	
D/L-Alanin		0,165	37	
Oxalat	$\text{Ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,233	37	

Für die Modelllösungen werden die entsprechenden Volumen an Metallionen und Ligandionen zu 40 ml Reinstwasser gegeben. Dann wird der entsprechende pH-Wert mit verdünnter Ammoniakhydroxidlösung oder Salpetersäure eingestellt. Die Modelle werden auf 50 ml aufgefüllt. Um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, werden die Modelllösungen mehrere Tage bei 65°C im Trockenschrank gelagert.

7.2 Kationenaustauschermaterial

7.2.1 Darstellung des Kationenaustauschermaterials

Die Kationenaustauschermaterialien werden nach der von *M. Raskop* entwickelten EVOIII-Methode hergestellt.^[100] Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 7.1 dargestellt. In einen 4-Hals-Reaktor werden im Stickstoffgegenstrom 60 ml Reinstwasser gegeben. Der Reaktor wird auf 70 °C geheizt. Wenn die Temperatur konstant ist, wird eine Polymer/Ethanol (abrot.)-Suspension (3 g PS-DVB in 15 ml Ethanol) zu dem Reinstwasser gegeben. Das Becherglas wird mit 5 ml Ethanol nachgespült. Wenn die Temperatur wieder bei 70 °C ist, wird 1,5 g ionisches Monomer VBS (4-Vinylbenzolsulfonsäure Natriumsalz) in 5 ml Reinstwasser dazugegeben. Das Becherglas wird wiederum mit 5 ml Reinstwasser nachgespült.

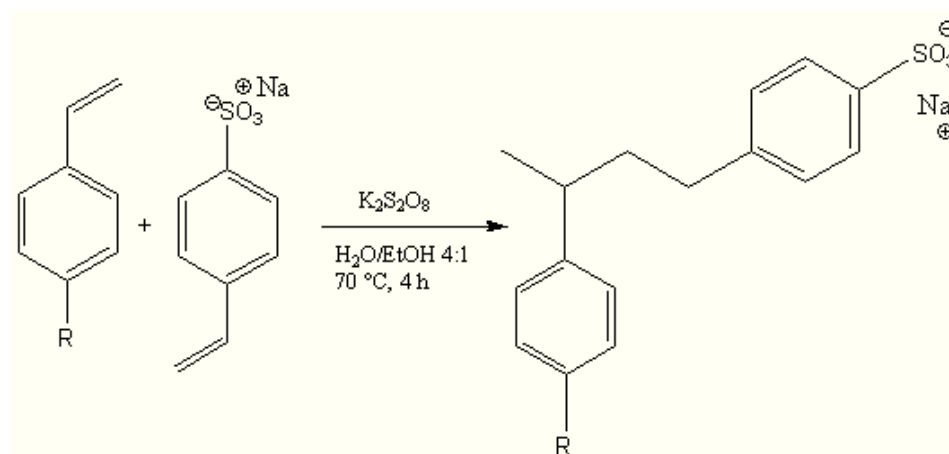


Abbildung 7.1: Reaktionsgleichung der EVOIII-Methode für Kationenaustauscher.

Nachdem die Lösung 5 min weitergerührt wird, werden 1,5 g des Radikalstarters KPS (Kaliumperoxodisulfat) dazugegeben. Das Becherglas und der verwendete Trichter werden zweimal mit 5 ml Reinstwasser gespült. Die Lösung wird für 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Danach wird die Lösung aus dem Reaktor abgesaugt und der weiße Feststoff mit einer Nutsche filtriert. Dieser wird mit Reinstwasser, Ethanol und wieder Reinstwasser gespült (Ethanol 100 ml, Reinstwasser 900 ml)

Tabelle 7.2: Einwaagen und Säulen der Kationenaustauschermaterialien.

Datum	PS/DVB / g	VBS / g	KPS / g	Wasser / ml	Ethanol / ml	Säulen
17.09.2009	3,0010	1,5000	1,4994	80	20	MW01a, MW01b
25.09.2009	3,0010	1,0034	0,9984	80	20	MW02a, MW02b, MW02c
06.01.2011	3,0067	1,0065	1,0196	160	40	MW03a

7.2.2 Packen des Austauschermaterials

Zum Packen der Säulen wird der in Abbildung 7.2 dargestellte Aufbau verwendet. Dazu werden eine Suspension aus Austauschermaterial und Packeluent (1,5 g Austauschermaterial mit 40 ml Eluent) 10 min im Ultraschallbad homogenisiert. Danach wird die Suspension in das Vorratsgefäß geschüttet und die Apparatur geschlossen. An der Packpumpe wird ein Druck von 500 bar eingestellt und auf das Packgemisch gegeben. Die Säule wird solange gepackt bis 200 ml im Auffanggefäß vorliegen.

Nach dem Packprozess wird der Druck abgelassen und die Säule bleibt noch 30 min zum Entspannen hängen. Als letztes wird noch die Teflonfritten und die Verschraubungen an der Säule befestigt.

Verwendet werden PEEK-Säulenkörper mit den Dimensionen 100 mm*4 mm. Auch die Vor- und die Nachsäule bestehen aus PEEK, während die restliche Apparatur aus Metallteilen besteht.

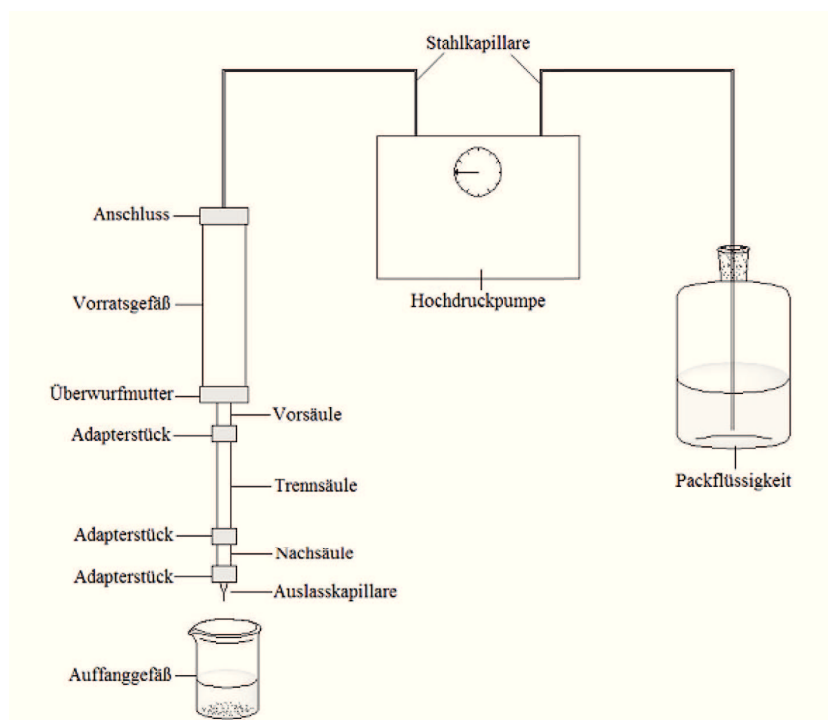


Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau der verwendeten Packapparatur. ^[13]

7.2.3 Kapazitätsbestimmung

Die Bestimmung der Kapazitäten Q der Säulen wird auf zwei Arten durchgeführt. Zum Einen werden die dynamischen und zum Anderen die statischen Kapazitäten bestimmt. Die statische Kapazität beschreibt die maximale Kapazität, die das Material besitzt, wenn es nicht gepackt ist. Durch das Packen können aus sterischen Gründen einige Austauschergruppen nicht zum Ionenaustausch verwendet werden, daher ist die dynamische Kapazität kleiner als die statische.

Für die Bestimmung der statischen Kapazität wird die zerstörungsfreie Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse gewählt.^[114] Da jede Austauschergruppe ein Schwefelatom besitzt, kann über den Schwefelgehalt direkt auf die Kapazität geschlossen werden. Als Kalibrationsstandards werden je 500 mg unfunktionalisiertes PS-DVB mit unterschiedlichen Konzentrationen (200 μl - 5000 μl) einer Ammoniumsulfatlösung ($c = 100 \text{ mmol l}^{-1}$) vermischt, mit 5 ml Ethanol suspendiert und im Trockenschrank bei 64 °C getrocknet. Für die Messung werden jeweils 500 mg der Kalibrationsstandards in die Probengefäße eingewogen und mit der RFA gemessen. Die gemessenen Kapazitäten beziehen sich immer auf eine Charge an hergestellten Material und nicht auf eine bestimmte Säule. Die Bestimmung der Kapazität mittels RFA birgt Fehlerquellen, da z. B. in der Synthese mit einem Radikalstarter auf Schwefelbasis gearbeitet wird. Außerdem kann es zu Mess- oder Kalibrationsartefakten kommen, die die Werte verfälschen. Im Gegensatz dazu werden bei der dynamischen Kapazitätsbestimmung die Säulen untersucht. Dabei werden die Austauschergruppen erst mit Salpetersäure gespült und die Austauscher mit Protonen belegt, dann werden die nicht gebundenen Protonen mit Reinstwasser von der Säule gespült und anschließend werden die Protonen von der Säule mit Natriumnitrat verdrängt. Während des Spülschrittes mit Natriumnitrat wird das Effluat aufgefangen und mittels pH-Titration der Gehalt an Protonen bestimmt. Der Gehalt an Protonen spiegelt die dynamische Kapazität der gesamten Säule wieder.

Es werden teilweise unterschiedliche Eluenten zum Packen der Säule verwendet. In Tabelle 7.3 sind die Säulen mit den verwendeten Eluenten und bestimmten Kapazitäten zusammengefasst.

Wie zu erwarten ist die statische Kapazität wesentlich größer als die dynamische Kapazität. Dadurch ist zu erkennen, dass durch das Packen der Austauschermaterialien viele Austauscherstellen unzugänglich werden. Die erhaltenen dynamischen Kapazitäten werden über Dreifachbestimmungen gemessen und entsprechen denen nach den Synthesen erwartenden Werten, wie sie von *K. Schabram* in ihrer Diplomarbeit gefunden worden sind.^[98]

Tabelle 7.3: Packbedingungen und Kapazitäten der Säulen.

Säule	Eluent HNO_3 / mmol l^{-1}	Eluent NH_4NO_3 / mmol l^{-1}	Eluent pH-Wert	Kapazität Q dynamische / $\text{mmolH}^+ \text{ Säule}^{-1}$	Kapazität Q statische / mmolS g^{-1}
MW01a	5		1,01	0,14	0,363
MW01aneu		500	7	0,14	0,363
MW01b	5		1,01	0,13	0,363
MW02a	5		1,01	0,07	0,207
MW02b	5		1,01	0,08	0,207
MW02c		500	7	0,07	0,207
MW03a		500	7		0,191

7.3 Anionenaustauschermaterial

Für die Anionenaustauscher wird ebenfalls die EVOIII-Methode zur Funktionalisierung benutzt. Anstelle des anionischen VBS wird das kationische VB-TMA ((Vinylbenzyl)-trimethylammoniumchlorid) verwendet. Die Synthese des Materials wurde von A. Beermann und die Kapazitätsbestimmung von A. Teiz durchgeführt.^[113,115] Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

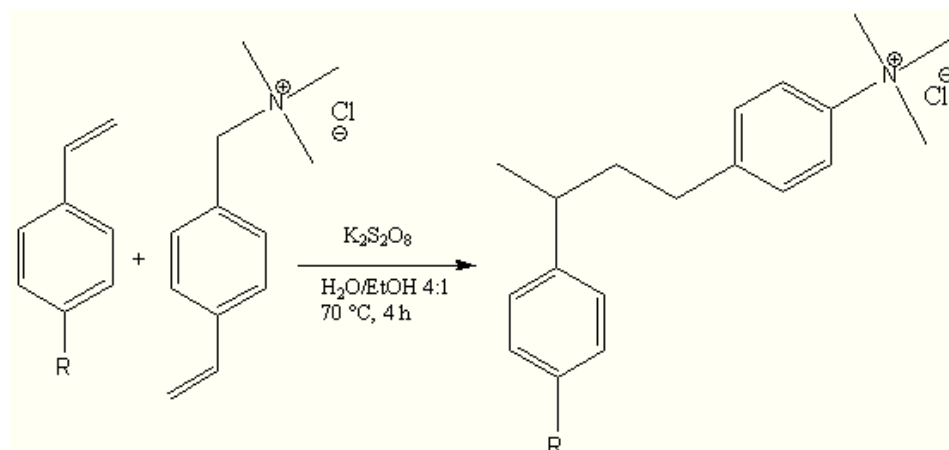


Abbildung 7.3: Reaktionsgleichung der EVOIII-Methode für Anionenaustauscher.

Zuerst wird das Polymer (3,0 g) eingewogen und in 20 ml Ethanol suspendiert. Mit 65 ml Reinstwasser wird die Suspension in den Reaktor überführt und auf 70 °C temperiert. Im Stickstoffgegenstrom wird das ionische Monomer TMA (525 mg, 2,5 mmol) in 5 ml Reinstwasser mit Hilfe einer Pipette in die Reaktionsmischung gegeben und 15 min gerührt. Die Zugabe des Radikalstarters KPS (737 mg, 2,7 mmol) erfolgt über einen Trichter, der mit 10 ml Reinstwasser nachgespült wird. Danach wird die Reaktionslösung 4 h bei 70 °C gerührt.

Die Lösung wird heiß aus dem Reaktor gesaugt und mit 500 ml Reinstwasser gequenchet. Der Feststoff wird über eine Nutsche mit Schwarzbandfilter von dem Lösungsmittel getrennt und mit 800 ml Reinstwasser und 400 ml Natriumcarbonatlösung (7,5 mmol l⁻¹) gewaschen. Anschließend wird das fertige Material in 25 ml der Natriumcarbonatlösung gelagert.

Für das Packen des Anionenaustauschermaterials wird die oben beschriebene Apparatur (siehe Abbildung 7.2) verwendet. Als Packeluent wird Natriumcarbonat (7,5 mmol l⁻¹) benutzt.

Die Kapazitätsbestimmung wird mittels IC-Messungen durchgeführt. Dazu wird die Säule zuerst mit Chlorid belegt und mit Reinstwasser gespült. Danach werden Hydroxidionen zur Vertreibung des Chlorids verwendet. Durch Änderungen in der Leitfähigkeit kann die Kapazität über Gleichung 7.1 bestimmt werden.

$$Q = \Delta t \cdot u \cdot c(\text{NaOH}) \quad (7.1)$$

Dabei steht Δt für die Verdrängungszeit des Chlorid, u für die Flussrate und $c(\text{NaOH})$ für die Konzentration an Natronlauge. Für die verwendete Säule VB-TMA ergibt sich eine dynamische Kapazität von 48 mmol pro Säule.

7.4 Verwendete Chemikalien

In folgender Tabelle 7.4 sind die verwendeten Chemikalien, mit Reinheit und Hersteller zusammengefasst.

Tabelle 7.4: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
D/L-Alanin	p.a.	Serva Feinbiochemica
Aluminiumnitrat Nonahydrat	p.a.	Merck
Ammoniak ca. 25%	p.a.	Riedel de Haën und Grüssing
Ammoniumsulfat	p.a.	Großbinde
L-Arginin Hydrochlorid	p.a.	Serva Feinbiochemica
Chromnitrat Nonahydrat	p.a.	ABCR
Dopamin Hydrochlorid	p.a.	Aldrich
Eisennitrat Nonahydrat	p.a.	Großbinde
Ethanol	technisch, abrotiert	Fluka
Ethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz	p.a.	Großbinde
Galliumnitrat		Hergestellt von O. Happel
L-Glutaminsäure	p.a.	Serva Feinbiochemica
Glycin	99,7%	Großbinde
Indiumstandard 1000mg l ⁻¹	ICP-Standard	Bernd Kraft
Kaliumperoxodisulfat	99%	Merck
Millipore	Reinstwasser 0,054 μS	Milli-Q
Natriumfluorid	99%	Riedel-de Haën
Norphenylephrin Hydrochlorid	98%	Aldrich
Oxalsäure Dihydrat	reinst	Fluka
L-Phenylalanin	min. 99,5%	Serva Feinbiochemica
Polystyrol-divinylbenzol		Metrohm
L-Prolin	p.a.	Serva Feinbiochemica
Putrescin	99%	Acros
Salpetersäure 65%	p.a.	Honeywell
Scandiumstandard 1000mg l ⁻¹	ICP-Standard	Fluka
Serotonin Hydrochlorid	99%	ABCR
Spermidin	99%	Acros
4-Vinylbenzolsulfonsäure Natriumsalz	technisch >90%	Fluka

7.5 Technische Informationen zu den verwendeten Geräten

Tabelle 7.5: Technische Daten der verwendeten Starion A300-Säulen von Phenomenex.

Eigenschaft	Ausführung
Trägermaterial	Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer (PS-DVB)
Funktionalität	quartäre Ammoniumgruppen
Säulendimension	4,6×100 mm
Gehäusematerial	PEEK
Standardfluss	1 mL min ⁻¹
Flussmaximum	2 mL min ⁻¹
Druckmaximum	7 MPa
Partikelgröße	7 µm
pH-Bereich	1-12
Kapazität	29 µmol (Cl ⁻)

Tabelle 7.6: Technische Daten der verwendeten Ionenchromatographieanlage.

Gerät	Typ	Hersteller
Ionenchromatograph	Dionex 500 Chromatograph	Dionex, Idstein
Eluent Organizer	Dionex EO 1	Dionex, Idstein
Chromatography-Enclosure	Dionex LC 20	Dionex, Idstein
Gradientenpumpe	Dionex GP 40	Dionex, Idstein
Programm zur Ansteuerung	PeakNet 4.30	Dionex, Idstein
Injektionsventil		VICI AG, Valco Europe
Probenschleife	100 µL PEEK	
Kryostat		NesLab
Detektor	ICP-AES Spectroflame M120	Spectro Analytical Instruments, Kleve

Tabelle 7.7: Technische Daten des verwendeten ICP-AES Spectroflame M120.

Hersteller	Spectro Analytical Instruments, Kleve
Zerstäuber	Cross-flow
Sprühkammer	nach Scott
RF-Power	1200 W
Monochromatortyp	sequentiell und simultan
Brennweite	750 mm
Aufbau des Monochromators	Rowland-Kreis
Detektor	Photomultiplier

8 Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atomemissionsspektrometrie
AS	Aminosäure
BA	biogenes Amin
BEC	Background equivalation concentration
DTPA	Diethylentriaminpentaacetat
ED3A	Ethylendiamintriacetat
EDDA	Ethylendiamindiacetat
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
F	Fluorid
GC	Gaschromatographie
Gly	Glycin
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
IC (anstatt IEC)	Ionenaustauschchromatographie
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-AES	ICP gekoppelt mit Atomemissionsspektrometrie
ICP-MS	ICP gekoppelt mit Massenspektrometrie
IDA	Iminodiessigsäure
IEC	Ionenaustauschchromatographie
IPC	Ionenpaarchromatographie
KPS	Kaliumperoxodisulfat
Me	Metallion
Ox	Oxalat
PEEK	Polyetheretherketon
PS-DVB	Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer
UV	Bereich des ultra-violetten Lichtes
VB-TMA	Vinylbenzyl-Trimethylamin
vis	Bereich des sichtbaren Lichtes

Literaturverzeichnis

- [1] D.M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.-G. Danielsson, H. Muntau, H.P. van Leeuwen, R. Lobinski, *Pure Appl Chem*, **2000**, 72, 1453–1470.
- [2] R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K. Heumann, *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, **2003**.
- [3] A.V. Hirner, H. Rehage, M. Sulkowski, *Umweltgeochemie*; Steinkopff Verlag, Darmstadt, **2000**.
- [4] B. Glassl; *Ethylendiamintetraessigsäure*, <http://www.roempp.com/prod/>, **26.07.2012**.
- [5] E. Fluck, K.G. Heumann, *Periodensystem der Elemente*, 3. Auflage; Wiley - VCH, Weinheim, **2002**.
- [6] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage; Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [7] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 5. Auflage; Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2002**.
- [8] H. Sitzmann; *Indium*, <http://www.roempp.com/prod/>, **28.06.2012**.
- [9] F. Münz DE-Patent: *Verfahren zum Unschädlichmachen der Härtebildner des Wassers*, Patentnummer: 718981, **1935**.
- [10] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T.M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage; Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [11] C. K. Schmidt, H.-J. Brauch, *Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt Quellen, Vorkommen, Umweltverhalten, Toxizität und Beseitigung*; Vol. 20; DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe, **2003**.
- [12] *Datenbank des Speziationsprogrammes MINTEQ*, **2010**.
- [13] *Datenbank des Speziationsprogrammes GeoChem*, **2010**.
- [14] A.E. Martell, L.G. Sillén, *Stability constants of metal-ion complexes*; Vol. 2; The Chemical Society, London, **1964**.
- [15] J. Byegård, G. Skarnemark, M. Skålberg, *J Radioanal Nucl Chem*, **1999**, 2, 281–290.

- [16] P.C.H. Mitchell, *J Chem Educ*, **1997**, 74, 1235.
- [17] C. Oviedo, J. Rodríguez, *Quim Nova*, **2003**, 26, 901–905.
- [18] B. Nowack, U. Baumann, *Acta hydrochim hydrobiol*, **1998**, 26, 104–108.
- [19] A. Schieber; *Oxalsäure*, <http://www.roempp/prod/>, **10.07.2012**.
- [20] A.L. Lehninger, D.L. Nelson, M.M Cox, *Prinzipien der Biochemie*, 2. Auflage; Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1994**.
- [21] H. Knapp; *Aminosäuren*, <http://www.roempp.com/prod/>, **28.06.2012**.
- [22] G. Löffler, *Basiswissen Biochemie*, 6. Auflage; Springer Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [23] G. Habermehl, P.E. Hamann, H.C. Krebs, W. Ternes, *Naturstoffchemie: Eine Einführung*, 3. Auflage; Springer Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [24] J. Lüthy, C. Schlatter, *Z Lebensm Unters Forsch*, **1983**, 177, 439–443.
- [25] S. Srivastava, S. Prakash, M.M. Srivastava, *Plant Soil*, **1999**, 212, 203–208.
- [26] A. dos Santos, I.C. Bellin, P.P. Corbi, A. Cuin, A.H. Rosa, M.O. de O. Rezende, J.C. Rocha, P. Melnikov, *J Braz Chem Soc*, **2004**, 15, 437–440.
- [27] F. Zhang, M. Zhang, J. Cheng, L. Yang, M. Ji, S. Bi, *Anal Sci*, **2007**, 23, 1325–1329.
- [28] C.J.L. Silwood, M. Grootveld, *J Inorg Biochem*, **2005**, 99, 1390–1400.
- [29] J.H. Knox, M. Shibukawa, *J Chromatogr*, **1991**, 545, 123–134.
- [30] J. Petit, V. Geertsens, C. Beaucaire, M. Stambouli, *J Chromatogr A*, **2009**, 1216, 4113–4120.
- [31] Q. Sun, D. Yuan, Z.-L. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Microchim Acta*, **2010**, 169, 41–47.
- [32] C. Huang, D. Beauchemin, *J Anal At Spectrom*, **2006**, 21, 317–320.
- [33] C. Huang, D. Beauchemin, *J Anal At Spectrom*, **2006**, 21, 1419–1422.
- [34] L. Xing, D. Beauchemin, *J Anal At Spectrom*, **2009**, 24, 336–339.
- [35] P. Ciesla, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka, *J Mol Catal A: Chem*, **2004**, 224, 17–33.
- [36] E.-H. Park, J. Jung, H.-H. Chung, *Chemosphere*, **2006**, 64, 432–436.
- [37] M.I. Litter, *Appl Catal, B*, **1999**, 23, 89–114.

- [38] M.E.T. Sillanpää, T.A. Kurniawan, W.-H-Lo, *Chemosphere*, **2011**, 83, 14433–1460.
- [39] A.F. Seliverstov, B.G. Ershov, Y.O. Lagunova, P.A. Morozov, A.S. Kamrukov, S.G. Shakhovskii, *Radiochemistry*, **2008**, 50, 70–74.
- [40] P. Natarajan, J.F. Endicott, *J Phys Chem*, **1973**, 77, 2049–2054.
- [41] T.H. Madden, A.K. Datye, M. Fulton, M.R. Prairie, S.A. Majumdar, B.M. Stange, *Environ Sci Technol*, **1997**, 31, 3475–3481.
- [42] J.K. Klewicki, J.J. Morgan, *Environ Sci Technol*, **1998**, 32, 2916–2922.
- [43] G. Schwarzenbach, J. Heller, *Helv Chim Acta*, **1951**, 34, 576–591.
- [44] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100. Auflage; Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [45] H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller, *Z Anorg Allg Chem*, **1943**, 251, 285–294.
- [46] G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv Chim Acta*, **1947**, 30, 1798–1804.
- [47] S.S. Jones, F.A. Long, *J Phys Chem*, **1952**, 56, 25–33.
- [48] D.G. Hill-Cottingham, *Nature*, **1955**, 4451, 347–348.
- [49] J. Kruger, J. Agterdenbos, *Nature*, **1957**, 4549, 45.
- [50] J.L. Lambert, C.E. Godsey, L.M. Seitz, *Inorg Chem*, **1963**, 2, 127–129.
- [51] H.B. Lockhart Jr., R.V. Blakeley, *Environ Sci Technol*, **1975**, 12, 1035–1038.
- [52] M.C. Fidler, A. Krzystek, T. Walczyk, R.F. Hurrell, *J Food Sci*, **2004**, 69, 380–383.
- [53] F.G. Kari, W. Giger, *Wat Res*, **1995**, 30, 122–134.
- [54] M. Sörensen, U. Tanner, G. Sagawe, F.H. Frimmel, *Acta hydrochim hydrobiol*, **1996**, 24, 132–136.
- [55] B. Nowack, *Environ Sci Technol*, **2002**, 36, 4009–4016.
- [56] J.E. Szecsody, J. M. Zachara, P.L. Bruckhart, *Environ Sci Technol*, **1994**, 28, 1706–1716.
- [57] R. Xu, S. Xiao, D. Xie, G. Ji, *Biol Fertil Soils*, **2006**, 42, 443–449.
- [58] L.A. Holmes, A. Turner, R.C. Thompson, *Environ Pollut*, **2012**, 160, 42–48.
- [59] C. Gaillard, F. Strauss, *Elsevier Trends Journals Technical Tips Online*, **1998**.

- [60] H.-J. Hoffmann, J. Bosholm, *Acta hydrochim hydrobiol*, **1986**, 14, 395–405.
- [61] H.-J. Foth; *Massenwirkungsgesetz*, <http://www.roempp.com/prod>, **28.07.2012**.
- [62] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage; Wiley - VCH, Weinheim, **1997**.
- [63] K.-H. Lautenschlager, W. Schröter, A. Wanninger, *Taschenbuch der Chemie*, 20. Auflage; Harri Deutsch, **2005**.
- [64] H. Taube, *Chem Rev*, **1952**, 50, 69–126.
- [65] C.W. Davies, *J Chem Soc*, **1938**, Seiten 2093–2098.
- [66] U.R. Kunze, G. Schwedt, *Grundlagen der quantitativen Analyse*, 5. Auflage; Wiley - VCH, Weinheim, **2009**.
- [67] F. Umland, A. Janssen, D. Thierig, G. Wünsch, *Methoden der Analyse in der Chemie, Theorie und Praktische Anwendung von Komplexbildnern*; Vol. 9; Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, **1971**.
- [68] C. Winter; *Einfluss thermodynamischer und kinetischer Parameter auf die Anwendung der online Kopplung IC-ICP-AES für die Elementspeziesanalyse*; Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [69] K.B. Jazimirski, W.P. Wassiljew, *Instabilitätskonstanten von Komplexverbindungen*; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1963**.
- [70] A.E. Martell, R.D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solutions*; Modern Inorganic Chemistry, Plenum Press, New York, **1996**.
- [71] W. Buchberger, *Elektrochemische Analyseverfahren*; Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, **1998**.
- [72] B. Deng, Y. Wang, P. Zhu, X. Xu, X. Ning, *Anal Chim Acta*, **2010**, 683, 58–62.
- [73] G. Scatchard, *Ann N Y Acad Sci*, **1949**, 51, 660–672.
- [74] B.J. Colston, V.J. Robinson, *Analyst*, **1997**, 122, 1451–1455.
- [75] T. Nakashima, H. Waki, T. Tanaka, G. Sugihara, *Bull Chem Soc Jpn*, **1999**, 72, 1515–1517.
- [76] E.C. Kempen, J.S. Brodbelt, *Anal Chem*, **2000**, 72, 5411–5416.
- [77] Y. Li, J.-M. Liu, Y.-L. Xia, Y. Jiang, X.-P. Yan, *Electrophoresis*, **2008**, 29, 4568–4574.

- [78] J.E. Sonke, V.J.M. Salters, *Analyst*, **2004**, 129, 731–738.
- [79] S.L. Wu, W.D. Horrocks Jr., *Anal Chem*, **1996**, 68, 394–401.
- [80] O. Happel; *Untersuchungen zur Elementspeziesanalyse des Aluminiums in pflanzenrelevanten Proben mittels Anionenchromatographie und ICP-AES Detektion*; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2003**.
- [81] A. Peukert; *Untersuchungen zur Elementspeziesanalyse des Aluminiums in pflanzenrelevanten Proben mittels Mikrodialyse und ICP-AES-Detektion*; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [82] O. Happel; *Elementspeziesanalytik anionischer Aluminium-Carbonsäure-Komplexe mittels Ionenchromatographie*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [83] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*; Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, **2001**.
- [84] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 4. Auflage; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1996**.
- [85] M. Wacker; *Untersuchungen von Chrom-Carbonsäure-Spezies in Modelllösungen mittels Kopplung von Ionenchromatographie und ICP-AES-Detektion*; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [86] C.F. Poole, *The Essence of Chromatography*, 1. Auflage; Elsevier Science B.V. Amsterdam, **2003**.
- [87] H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman, *Anal Chem*, **1975**, 47, 1801–1809.
- [88] K.H. Viehweger, C. Eith, M. Kolb, A. Seubert, *Praktikum der Ionenchromatographie - Eine Einführung*; Metrohm AG, Hersiau Schweiz, **2000**.
- [89] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, 3. Auflage; Wiley - VCH, Weinheim, **2001**.
- [90] D.T. Gjerde, G. Schmuckler, J.S. Fritz, *J Chromatogr*, **1980**, 187, 35–45.
- [91] P.R. Haddad, P.E. Jackson, *Ion Chromatography - Principles and Applications*, 1. Auflage; Vol. 46; J. Chromatogr. Library, Elsevier-Verlag, Amsterdam, **1990**.
- [92] G. Borrmann; *Vergleichende Untersuchungen zur Speziesanalytik des Aluminiums unter besonderer Berücksichtigung der Ionenchromatographie*; Dissertation, Universität Hannover, **1997**.
- [93] J.A.C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, 2. Auflage; Wiley V-CH, Weinheim, Cambridge, **2002**.

- [94] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8. Auflage; Thomson Brooks/Cole, Australia, Canada, Mexico, Singapore, Spain, UK, USA, **2004**.
- [95] M. Busch; *Ionenchromatographische Elementspeziesanalyse des Aluminiums - Grundlagen und Anwendung am Beispiel der Hortensie (Hydrangea macrophylla)*; Dissertation, Universität Hannover, **2001**.
- [96] <http://www.lbl.gov/microworlds/alstool/emspec/emspec2.html>, **27.11.2012**.
- [97] C. Sarzanini, G. Sacchero, E. Mentasti, P. Hajós, *J Chromatogr, A*, **1995**, 706, 141–147.
- [98] K. Schabram; *Vergleich verschiedener Herstellungsverfahren für sulfonierte Kationenaustauscher*; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [99] A. Rieß; *Entwicklung stationärer Phasen für die Kationenchromatographie zur Analyse mono- und divalenter Kationen*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [100] M. Raskop; *Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2005**.
- [101] W.M. Wallace, P.E. Hoggard, *Inorg Chim Acta*, **1982**, 65, L3–L5.
- [102] J. McDougall, M. El-Sharif, S. Ma, *J Appl Electrochem*, **1998**, 28, 929–934.
- [103] R.F. Bryan, P.T. Greeke, P.F. Stokely, E.W. Wilson, *Inorg Chem*, **1971**, 10, 1468.
- [104] L.G. Sillén, A.E. Martell, *Stability constants of metal-ion complexes Supplement No 1*; Special Publication 25. The Chemical Society, London, **1971**.
- [105] G. Berthon; *The Stability Constants of Metal Complexes of Amino Acids with Polar Side Chains*; Technical report, International Union of Pure and Applied Chemistry, **1995**.
- [106] M.M. Khalil, A.E. Fazary, *Monatsh Chem*, **2004**, 135, 1455–1474.
- [107] Z. Gu, X. Wang, X. Gu, J. Cheng, L. Wang, L. Dai, M. Cao, *Talanta*, **2001**, 53, 1163–1170.
- [108] M.R. Pitluck, B.D. Pollard, D.T. Haworth, *Anal Chim Acta*, **1987**, 197, 339–342.
- [109] D. Bohrer, V.G. Polli, P.C. do Nascimento, J.K.A. Mendonça, L.M. de Carvalho, S.G. Pomblum, *J Biol Inorg Chem*, **2006**, 11, 991–998.
- [110] J.G. Nørby, P. Ottolenghi, J. Jensen, *Anal Biochem*, **1980**, 102, 3 18–320.
- [111] P. Job, *Ann Chim*, **1928**, 9, 113.

- [112] E.J. Olson, P. Bühlmann, *J Org Chem*, **2011**, 76, 8406–8412.
- [113] A. Beermann; *Mechanistische Untersuchungen zur radikalischen Polymerisation von Ionomeren an hochquervernetztem PS/DVB*; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [114] L. Sonnenschein; *Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen für die Zwitterionenchromatographie und die ZIC-HILIC*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [115] A. Teiz; *Einsatz der ATRP mit Ionomeren für die Herstellung von Anionenaustauschern*; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2010**.

Erklärung

gemäß Paragraph 17 Absatz 6 der Disputationprüfungsordnung Chemie

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation „Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Ionenchromatographie für die Bestimmung von Stabilitätskonstanten von Komplexverbindungen mit dreiwertigen Metallionen“ selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den _____

(Unterschrift der Doktorandin)